



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE MÉXICO



FACULTAD DE QUÍMICA

Estudio de la oxidación térmica del cobre a 1000 °C

TESIS

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:

Maestro en Ciencia de Materiales

PRESENTA:

Ingeniero en Mecatrónica

Miguel Ángel Cruz Almazán

DIRIGIDA POR:

Dr. Enrique Viguera Santiago

Dr. Roberto López Ramírez

AGRADECIMIENTOS

A CONACYT por la beca otorgada para la realización de los estudios de Maestría con número de becario: 717214, y también por su apoyo a través del proyecto de Ciencia Básica A1-S-33899 “Estudio de las propiedades ópticas y eléctricas de nano islas de cobre y oro sometidas a tratamientos térmicos”.

Índice general

Índice general	1
Resumen	3
Introducción	4
Oxidación	5
2.1 El cobre.....	5
2.1.1 Propiedades del cobre.....	5
2.2 Óxidos de cobre (Cu_xO)	6
2.2.1 Óxido cuproso	7
2.2.2 Óxido cúprico	7
2.2.3 Paramelaconita (Cu_4O_3).....	8
2.3 Oxidación.....	9
2.4 Difusión	10
2.4.1 Autodifusión	10
2.4.2 Difusión intersticial.....	11
2.4.2.1 Primera ley de Fick (difusión en estado estacionario)	11
2.4.2.2 Crecimiento del óxido con el tiempo	13
2.4.2.3 Oxidación de Cu_2O a CuO en aire a altas temperaturas.....	14
2.5 Pulverización catódica.....	15
2.5.1 Tipos de pulverización catódica	17
2.5.2 Formación de materiales de cobre y óxidos de cobre I y II	18
Técnicas de caracterización	21
3.1 Difracción de Rayos X (DRX).....	21
3.1.1 Ubicación de los rayos X en el espectro electromagnético.....	21
3.1.2 Ley de Bragg	22
3.2 Microscopía electrónica de barrido	23
3.3 Espectroscopía de ultravioleta visible.....	23
3.4 Espectroscopía Raman	24
Desarrollo experimental	27
4.1 Materiales y preparación de muestras para su oxidación	27

4.1.1	Materiales	27
4.1.2	Equipos utilizados.....	27
4.1.3.	Preparación de muestras	28
4.1.4.	Oxidación.....	28
4.2	Estudio de la oxidación de láminas en un tiempo de 24 horas.....	29
4.3	Estudio de la formación de óxido en barras de cobre oxidadas con respecto al tiempo	29
4.5	Estudio de la formación de óxido cúprico en el espesor de la muestra	30
4.6	Evaluación de formación de capas por pulverización catódica a partir de disco oxidado.....	30
	Resultados y discusión.....	31
5.1.	Oxidación de láminas en un tiempo de 24 horas	31
5.2	Estudio de la formación de óxido en barras de cobre oxidadas con respecto al tiempo	33
5.3	Estudio de la formación de óxido cúprico en el espesor de la muestra	37
5.3.1	Formación de óxido cúprico a 120 y 841 horas de oxidación	37
5.3.2	Espectroscopía Raman de muestras oxidadas a 120 y 841 horas.....	38
5.3.3	Crecimiento de tamaño de granos con el tiempo.....	41
5.4	Evaluación de formación de capas por pulverización catódica a partir de disco oxidado.....	42
5.4.1	Oxidación de disco de cobre	42
5.4.2.	Análisis por Difracción de Rayos X de disco oxidado a 1000 °C por 24 horas.....	42
5.4.3.	Análisis por espectroscopía Raman de disco oxidado a 1000 °C por 24 horas	44
5.4.4	DISCUSIÓN DE LA OXIDACIÓN DE LÁMINAS Y BARRAS DE COBRE.....	46
5.5	Evaluación de la formación de películas delgadas por pulverización catódica a partir del disco oxidado.....	48
5.5.1	Deposito de películas	48
5.5.2.	Análisis de películas por Difracción de Rayos X.....	49
5.5.3	Espectroscopía Raman de películas de óxido de cobre	51
5.5.4	Espectroscopía UV-vis de películas de óxido de cobre	52
	Conclusiones.....	54
	Perspectivas.....	55
	Apéndice 1	56
	Estudio de la re-cristalización de la fase CuO	56
	Apéndice 2	58
	Cálculo de los parámetros de red del CuO	58
	Referencias	59

Resumen

En este trabajo se estudió la formación de óxidos de cobre a partir de cobre metálico a temperatura de 1000°C en atmósfera de laboratorio. Se observó que el tiempo y el espesor de la muestra de cobre influyen en la formación del óxido cúprico y mezclas de óxido cúprico / óxido cuproso al oxidar esta térmicamente. Para muestras de cobre de 0.5 mm de espesor se comprobó que el tiempo mínimo para oxidar completamente la muestra es de 24 horas, como se demuestra en el trabajo de Castrejón Sánchez *et al* (2019). Sin embargo, se observó que a estas condiciones se tiene la formación de óxido cúprico solo en la superficie, mientras que en el interior se tiene mezcla de óxido cuproso y óxido cúprico. Al incrementar el tiempo de oxidación hasta 120 horas se observa que es posible obtener óxido cúprico en toda la muestra oxidada obtenida. Se demostró que la oxidación del cobre se ajusta a la ley de difusión de Fick. Se obtuvo un disco de óxido de cobre con dimensiones de 2 pulgadas de diámetro y 1 mm de espesor el cual se utilizó en un sistema de pulverización catódica “sputtering” con el cual se obtuvieron películas delgadas de óxido de cobre.

Capítulo 1

Introducción

El cobre ha ocupado un lugar importante en el desarrollo de la humanidad y a la fecha, junto con sus óxidos, tienen innumerables aplicaciones tecnológicas. Es por ello que es uno de los metales de gran interés en la comunidad científica [1-2]. Dentro de las fases de óxidos de cobre está el óxido cuproso (Cu_2O), el óxido cúprico (CuO) y el óxido de paramelaconita (Cu_4O_3) [3-4].

El óxido cuproso tiene aplicaciones en diferentes áreas como son: sensado [5], desarrollo de celdas solares [6], en aplicaciones de fotocatalisis [7], optoelectrónica y electrónica de estado sólido [8], entre muchas otras. El óxido cúprico se utiliza como catalizador y como pigmento en las industrias de vidrio y cerámica, electrodos galvánicos y recientemente se está estudiando para su aplicación en celdas solares [9-10].

El desarrollo de películas delgadas de óxidos de cobre es posible a través de métodos físicos como la oxidación térmica de capas de cobre [11-12], pulverización catódica [13-15], evaporación térmica [16], entre otros. La obtención de películas delgadas de óxido de cobre a partir de una capa de cobre con posteriores tratamientos térmicos es posible. Sin embargo, generalmente se obtienen una mezcla de óxidos (óxido cúprico/óxido cuproso) [17-21]. Por lo que la obtención de capas o películas de una sola fase de óxido es aún un reto. Recientemente, en el trabajo de Castrejón Sánchez, et al. (2019) [11], se observa que a través de oxidación en atmósfera de laboratorio a una temperatura de $1000\text{ }^\circ\text{C}$ las láminas de cobre de medio milímetro de grosor se oxidan a óxido cúprico. Desde el punto de vista tecnológico los resultados de esta investigación motivaron a escalar la metodología para la obtención de materiales con dimensiones útiles para su utilización en la formación de películas delgadas a través de pulverización catódica. Sin embargo, en el trabajo mencionado los estudios de la fase oxidada se realizaron solamente en la superficie de la muestra. Por lo que la pregunta es ¿La muestra se oxida a óxido cúprico en su totalidad?, por lo que será una de las respuestas a resolver en este trabajo, a través de estudiar la influencia del tiempo de oxidación en la sección transversal de la muestra.

La oxidación térmica de películas de cobre, hoy en día se ha estudiado en un amplio intervalo de temperaturas que abarca desde los $100\text{ }^\circ\text{C}$ a los $1000\text{ }^\circ\text{C}$. En este intervalo de temperaturas, se ha podido obtener tanto óxido cúprico como cuproso. En el intervalo de ($700\text{ }^\circ\text{C} - 1000\text{ }^\circ\text{C}$) se favorece la fase del CuO [20-22], mientras que en el intervalo de temperaturas de ($100\text{ }^\circ\text{C} - 300\text{ }^\circ\text{C}$) se favorece la fase del Cu_2O , y a temperaturas intermedias se obtiene una mezcla de ambas ($350\text{ }^\circ\text{C} - 600\text{ }^\circ\text{C}$) [14,17-18]. En este trabajo se analizará la evolución de las fases del Cu_2O y del CuO con el tiempo de oxidación a temperatura fija. Por lo que se tratará de determinar el tiempo requerido para obtener por completo la fase de óxido cúprico. Así mismo, se buscará escalar la metodología para la obtención de muestras con una aplicación práctica.

Capítulo 2

Oxidación

2.1 El cobre

La palabra cobre proviene de la palabra latina "cuprum", que significa "mineral de Chipre". *Es por eso que el símbolo químico para el cobre es Cu, Tiene un número atómico de 29 y masa atómica de 63.55 u.* El cobre ha tenido un impacto en diferentes etapas del desarrollo de la humanidad. Los primeros indicios de la utilización del cobre datan de hace al menos 10.000 años. En lo que actualmente es el norte de Iraq, se encontró un colgante datado hacia 8.700 a.C. En el 5.000 a.C. ya se realizaba la fusión y refinamiento del cobre a partir de malaquita y azurita [23]. En el año 3800 a. C. Con la extracción del cobre de las minas de la península de Sinaí en Egipto, este alcanzó su máximo desarrollo [24]. Allí, se descubrieron crisoles que indican que la extracción del cobre en esas minas se realizaba con métodos bien establecidos. Después de muchos años de experiencia acumulada sobre la extracción y su procesamiento, el cobre alcanzó un uso especializado a partir de la invención del generador eléctrico realizado por Faraday en 1831 [24]. A la fecha tiene múltiples aplicaciones en la industria electrónica y eléctrica, así como también en instalaciones hidroneumáticas.

2.1.1 Propiedades del cobre

El cobre tiene propiedades útiles, que incluyen [25]:

- ✓ Conductividad eléctrica
- ✓ Conductividad térmica
- ✓ Resistencia a la corrosión

También es fácil de alear con otros metales, presenta una muy buena ductilidad a temperatura ambiente, es resistente a la corrosión y se recicla fácilmente. Sus propiedades se muestran en la Tabla 1.

Tabla 1. Propiedades físicas y químicas del cobre, adaptado de la referencia [26].

Propiedad	Cobre	Unidades
Conductividad eléctrica	58×10^6	Sm^{-1}
Conductividad térmica	397	W (m.K)^{-1}
Coefficiente de expansión	17×10^{-6}	mK^{-1}
Esfuerzo de tensión	200-250	Nm^{-2}
Módulo elástico	116-130	Nm^{-2}
Fuerza de fatiga	62	Nm^{-2}
Densidad	0.00896	Kgm^{-3}
Punto de fusión	1356.55	K
Calor específico	390	J(kg.K)^{-1}

El cobre es el segundo metal con las mejores propiedades de conductividad eléctrica, y solo lo supera la plata con $63 \times 10^6 \text{ Sm}^{-1}$ [26]. Junto con la plata, es uno de los metales con mejor conductividad térmica. Debido a ello, aunado a su buena resistencia a la corrosión, su elevada temperatura de fusión y bajo precio de mercado, se utiliza ampliamente en aplicaciones de calefacción. Químicamente ocupa un pobre lugar en la serie de reactividad, por lo que no tiende a corroerse, por tal razón tiene amplias aplicaciones hidráulicas y por miles de años ha perdurado su uso ornamental [25,1-2].

2.2 Óxidos de cobre (Cu_xO)

Junto al óxido de zinc (ZnO), el óxido de titanio (TiO_2), y otros óxidos de metales de transición, los óxidos de cobre son de mucha importancia por sus propiedades electrónicas [17].

La estructura cristalina de los diferentes óxidos de cobre se muestra en la Figura 1. La Figura 1a, corresponde a la cuprita (Cu_2O) u óxido cuproso, también denotado como óxido de cobre (I). La Figura 1b, muestra la estructura cristalina de la tenorita (CuO) u óxido cúprico, también conocido como óxido de cobre (II), y finalmente, en la Figura 1c, se observa la paramelaconita (Cu_4O_3), la cual se encuentra como mineral en depósitos hidrotermales de cobre [4].

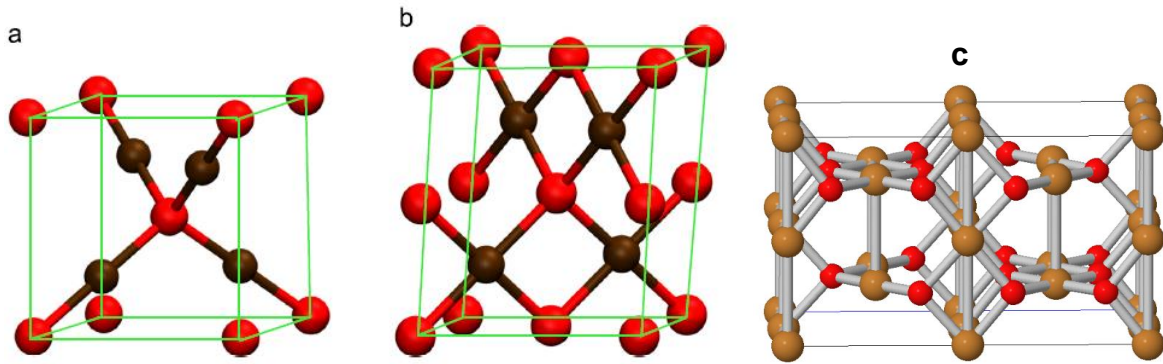


Figura 1. Celda unitaria (a) Cu_2O ; (b) CuO ; (c) Cu_4O_3 . Las esferas rojas representan oxígeno y las esferas cafés y/o marrones al cobre [4].

2.2.1 Óxido cuproso

El óxido cuproso es un sólido cristalino del tipo cubico centrado en las caras con estado de oxidación Cu^{1+} . Es un semiconductor tipo p, con un intervalo de banda directo de 2.02–2.17 eV [4], de color característico rojizo, ver Figura 2.



Figura 2. Aspecto físico del óxido cuproso [27].

El óxido cuproso (Cu_2O) tiene un alto coeficiente de absorción óptica [28] y una baja resistividad eléctrica, que lo hacen apto en numerosas aplicaciones como: celdas solares, optoelectrónica, fotocatalisis, sensores de gases, baterías de litio, etc. [29].

2.2.2 Óxido cúprico

El óxido cúprico se caracteriza por tener una celda unitaria de simetría monoclinica (ver Figura 1 b). Es un semiconductor tipo p cuya banda prohibida abarca el intervalo de (1.2 a 1.9 eV) [30, 3]. En el CuO , los átomos de cobre tienen un estado de oxidación Cu^{2+} . El CuO ,

es antiferromagnético en su estado fundamental. Físicamente se puede apreciar en la (Figura 3).



Figura 3. Aspecto físico del óxido cúprico [31].

El CuO es un óxido metálico muy importante por sus propiedades ópticas, con posibles aplicaciones fototérmicas y fotoconductoras. Además, por sus características electrónicas es de interés para el desarrollo de dispositivos de estado sólido [32,4].

Para aplicaciones en uniones n-p, el CuO tiene algunas ventajas con respecto al Cu₂O debido a que su ancho de banda prohibida es menor que la de este último. Además, es más estable y presenta mayor absorbancia que el óxido cuproso. Sin embargo, una desventaja es que su síntesis es más complicada, en contraparte a la síntesis del Cu₂O [33].

2.2.3 Paramelaconita (Cu₄O₃)

La paramelaconita (Cu₄O₃) es una mineral natural, aunque muy escaso, con estequiometría intermedia entre el óxido cúprico (CuO) y cuproso (Cu₂O), que son las fases comunes del óxido de cobre [34].

La Cu₄O₃ tiene valencia mixta, con la mitad de los iones Cu formalmente en el estado de oxidación +1, y la otra mitad en el +2, es decir, Cu₂²⁺Cu₂¹⁺O₃ [34]; los cationes Cu²⁺ forman tetraedros compartidos en las esquinas con los iones de oxígeno. Su apariencia física se muestra en la Figura 4.

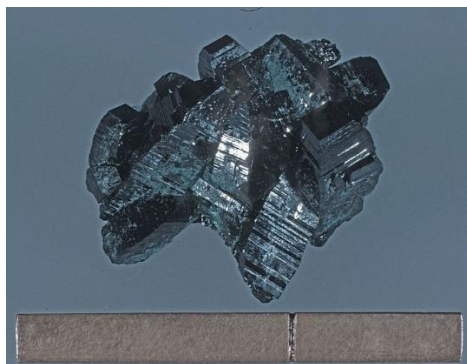


Figura 4. Aspecto físico del mineral de paramelaconita [35].

Teniendo en cuenta el número de oxidación de +1.5, el Cu_4O_3 es útil como catalizador. La brecha de banda óptica de Cu_4O_3 es 1,75 eV, siendo un poco más alto que la de CuO y más adecuado para foto detectores que operan en longitudes de onda visibles. Además, tiene un coeficiente de absorción más alto de $5 \times 10^4 / \text{cm}$, concentración de portador de 1019 cm^{-3} y conductividad de $5 \times 10^{-2} \text{ S / cm}$. [36].

Las propiedades físicas del óxido cuproso (Cu_2O), óxido cúprico (CuO), y el óxido de paramelaconita (Cu_4O_3) se muestran en la Tabla 2.

Tabla 2. Propiedades físicas del Cu_2O , CuO y Cu_4O_3 [36-38].

Propiedades físicas	Cu_2O	CuO	Cu_4O_3
Densidad	6.0 g/cm ³	6.315 g/cm ³	5.93 – 6.04 g/cm ³
Punto de fusión	1235 °C	1326 °C	-----
Punto de ebullición	1800 °C	2000 °C	-----
Banda prohibida	2.02 - 2.17 eV	1.2 - 1.9 eV	1.75 eV

2.3 Oxidación

En la estructura cristalina de los metales se pueden identificar diferentes tipos de imperfecciones; los defectos puntuales que incluyen vacancias y sitios intersticiales, las fronteras de grano y dislocaciones. Las vacancias e intersticios tienen un efecto sobre la energía libre del cristal y se conoce que la concentración de estos se incrementa a elevadas temperaturas [39,42]. Como se establece en la literatura, la energía interna asociada a los intersticios es mucho mayor a la asociada a las vacancias, es por eso que la concentración de átomos intersticiales a cualquier temperatura es mucho menor que el número de vacancias. También es bien conocido que los defectos puntuales continuamente se desplazan a través de la red y su movilidad se mejora con el incremento de la temperatura, permitiendo la difusión de especies atómicas y huecos a través de su estructura cristalina [39]. Este continuo movimiento caótico y que se incrementa con la temperatura, es responsable de las reacciones

sólido-sólido y las reacciones sólido-gas [39]. El endurecimiento del hierro por difusión superficial de carbono, la nitruración y la oxidación seca [40-41], por ejemplo, son algunos efectos relacionados con este tipo de reacciones. La oxidación es un fenómeno complejo en el cual intervienen muchos factores como son la temperatura, el tiempo, la cantidad y presión de oxígeno, que determinan la cantidad y calidad del óxido u óxidos formados [42].

2.4 Difusión

La difusión es un fenómeno de transporte de masa por movimiento atómico. En el estado sólido, consiste en la migración de átomos de un sitio de la red a otro. Para que la difusión se de, es necesario que un átomo cuente con un sitio vecino vacío y que su energía supere la energía de enlace con los átomos vecinos, además de que localmente la red cristalina se distorciona en la vecindad del átomo en difusión. Se conocen dos mecanismos principales de difusión atómica en una estructura cristalina: (1) el mecanismo de vacancias y/o sustitucional, y (2) el mecanismo intersticial [43].

2.4.1 Autodifusión

Los átomos y las vacancias en el cristal continuamente están trasladándose de un lugar a otro, lo que se le conoce como autodifusión. Es posible termo-activar este proceso al incrementar las vibraciones térmicas de la red [43]. Al aumentar la temperatura se produce un incremento de la concentración de vacancias; así mismo, el trabajo requerido para deformar la red por el átomo en migración disminuye, facilitando la difusión. En la Figura 5 a), se ilustra la migración de especies atómicas, debidas al proceso de autodifusión.



Figura. 5. Mecanismo de difusión por a) vacancias y b) intersticial, adaptada de la referencia [44].

La energía de activación requerida para la difusión es la suma de dos contribuciones, una es la energía de activación para formar la vacancia y la otra es la requerida para desplazarla;

algunos valores se muestran en la Tabla 3. Como se sabe la energía de activación está relacionada con la temperatura de fusión: a mayor temperatura de fusión del metal, mayor es la energía de activación, como puede verse en la Tabla 3. Esto se explica debido a que la temperatura de fusión está estrechamente ligada a la energía de enlace atómico; mientras mayor sea la energía de enlace, mayor es la temperatura de fusión y por consiguiente mayor es la energía de activación [45].

Tabla 3. Energía de autodifusión de metales puros, adaptada de la referencia [45].

Metal	Puntos de fusión, °C	Estructura cristalina	Rango de temperatura, estudiado °C	Energía de activación kJ/mol	Energía de activación kcal/mol
Zinc	419	HCP	240-418	91,6	21,9
Aluminio	660	FCC	400-610	165	39,5
Cobre	1083	FCC	700-990	196	46,9
Níquel	1452	FCC	900-1200	293	70,1
Hierro α	1530	BCC	808-884	240	57,5
Molibdeno	2600	BCC	2155-2540	460	110

2.4.2 Difusión intersticial

La difusión intersticial tiene lugar cuando un átomo intersticial se traslada de un intersticio a otro contiguo dejando los átomos de los sitios de la red sin alteraciones (Figura 5 b). Para que el mecanismo de difusión intersticial sea efectivo se requiere que el tamaño de los átomos disueltos en el metal sea mucho más pequeño que los átomos de la red, por ejemplo, hidrógeno, oxígeno, nitrógeno, boro y carbono pueden difundirse intersticialmente en la mayoría de las redes cristalinas metálicas [45].

2.4.2.1 Primera ley de Fick (difusión en estado estacionario)

Desde el punto de vista macroscópico la difusión se puede describir a través de la ley de difusión de Fick, que describe el desplazamiento de una cierta cantidad de masa de una región a otra a través de la unidad de área. El desplazamiento del soluto (el gas) a través del disolvente (medio) se mide por el cambio de la concentración entre la región gaseosa y el sólido, y está descrito por la ecuación (1) [46,47].

$$\dot{m}_{dif} = -D_{AB}A \frac{dc_A}{dx}, \quad (1)$$

Esta ecuación representa la rapidez con la cual una cantidad de masa difunde a través del sólido, de una región A a una región B, y es equivalente al cambio de concentración de especies que migran a través de la sección transversal; el coeficiente D_{AB} se conoce como coeficiente de difusión y determina la facilidad con la que se realiza la difusión. Esta ecuación se aplica en muchas situaciones prácticas.

Se conoce bien que la difusión es un proceso termo activado tipo Arrhenius y para cada par metal-gas se determina por el coeficiente de difusión, D_{AB} , el cual se expresa por la ecuación (2) [46,47],

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{Q_d}{RT}\right) \quad (2)$$

En donde, D_0 es un factor asociado a la frecuencia de colisiones de las moléculas en el gas con el metal, Q_d es la energía de activación, R es la constante de los gases. 8.31 J/mol.K , T es la temperatura dada en grados Kelvin. Algunos valores del coeficiente de difusión para el par Cobre-Oxígeno, se muestran en la Tabla 4.

Tabla 4. Difusividad del O_2 en el cobre en función de la temperatura [46].

Temperatura	Coefficiente de difusión binaria $(m^2/s) \times 10^5$
$T (K)$	O_2
700	8.38
800	10.5
900	12.6
1000	15.2
1200	20.6

Se conoce bien que factores tales como el tamaño atómico, el coeficiente de difusión a la temperatura de interés, las vacancias, los intersticios y los defectos estructurales, juegan un papel importante durante la difusión de un gas en un metal [45].

La teoría de difusión dada por la ecuación (1), no se limita al sistema metal-gas, se pueden resolver varios problemas prácticos de difusión en diferentes sistemas: gas – gas, gas – líquido, gas – sólido, líquido – sólido, sólido – sólido. Algunas observaciones experimentales presentadas anteriormente pueden servir de apoyo para plantear el problema de interés y resolverlo apropiadamente [45].

El interés en este trabajo de tesis, es aplicar los conocimientos desarrollados en la literatura sobre la oxidación térmica de cobre, para formar un material útil que pueda usarse como blanco para la formación de películas por pulverización catódica. Para ello se analizará la

influencia del grosor de la muestra de cobre, así como el tiempo de oxidación con el tipo de óxido formado a la temperatura de 1000°C.

2.4.2.2 Crecimiento del óxido con el tiempo

De acuerdo a los postulados de Fick, la rapidez de la formación o crecimiento de la capa de óxido con el tiempo a una temperatura dada, es proporcional al flujo de oxígeno que llega a la superficie, ecuación (3) [45].

$$\frac{dx}{dt} = -K J_{O_2} \quad (3)$$

Donde K es una constante de proporcionalidad y x el grosor de la capa de óxido formado.

De la Primera Ley de Fick, ecuación (1), el flujo de átomos de oxígeno a una distancia (x) de la superficie del metal, esta dado por la ecuación (4).

$$J_{O_2} = -D_{O_2} \frac{dC_{O_2}}{dx} \quad (4)$$

De esta manera, las ecuaciones (3) y (4) conducen a la ecuación (5),

$$\frac{dx}{dt} = -K D_{O_2} \frac{dC_{O_2}}{dx}. \quad (5)$$

Ecuación de la cual, para un cambio continuo de la concentración con la distancia, se obtiene la ecuación (6) [45]:

$$x^2 = -2KD_{O_2}C_{O_2}t \quad (6)$$

Esta última ecuación, indica que el grosor de la capa de óxido formado incrementa a medida que transcurre el tiempo.

Rescribiendo (6), se obtiene finalmente la ecuación (7):

$$x = C t^{0.5} \quad (7)$$

2.4.2.3 Oxidación de Cu₂O a CuO en aire a altas temperaturas

El conocimiento de los mecanismos de oxidación térmica para diferentes metales de transición sigue siendo un tema actual y de interés [48]. Castellan, et al. (1949) [49], estudio la oxidación del cobre en el intervalo de temperatura de 600 a 1050 °C, proponiendo que el cobre se oxida siguiendo la ley parabólica y que una vez formada la capa de óxido es posible una difusión de iones de cobre. Lo que se comprobó posteriormente por Wagner en 1951 [50], mediante experimentos de oxidación de cobre entre 800 °C y 1050 °C, utilizando presiones de oxígeno entre 10⁻⁶ atm y 0.21 atm.

En los metales de transición tales como: Co, Fe, Ni, Cu, se conoce bien, que durante su oxidación térmica se obtiene un crecimiento conjunto de sus diferentes óxidos. Este es un problema complejo y se han propuesto algunas ideas que explican la dificultad de obtener una sola fase en el experimento. Por ejemplo, Yurek, et al. (1974) [51], supone que las constantes cinéticas son funciones únicas de la temperatura, y esto le imposibilita explicar la formación de óxidos con sub-estequiometría. Caso que sucedió de igual forma con Garnaud et al. (1976) [52], quien calculó cantidades estimativas de Cu₂O y CuO.

El óxido cuproso se transforma a óxido cúprico siguiendo la ley cúbica, como propuso Smith en 1965 [53]. Una explicación de ello tiene que ver con la rapidez con que el oxígeno se difunde y se disuelve en la capa de óxido. Este autor, a partir de comparar los coeficientes de difusión del oxígeno en el Cu₂O y en el CuO. Concluye que debido a que los valores del coeficiente de difusión son tan próximos, el transporte de oxígeno a través del metal no se define por un proceso específico, dando lugar a la formación de los dos óxidos comentados. Por esta situación, la oxidación del cobre en una primera etapa es independiente de la cantidad de oxígeno [53]. Los valores para el coeficiente de difusión de oxígeno en el Cu₂O varían entre 1x10⁻⁸ y 1x10⁻⁹ (cm²/s) y para el CuO de 1x10⁻⁹ a 1x10⁻¹⁰ (cm²/s). Estos valores son muy cercanos a la difusividad del cobre en los óxidos cúprico y cuproso respectivamente.

Smeltzer en 1961 [54], propuso que el comportamiento no parabólico de la oxidación de Cu₂O a CuO se debe a la baja resistencia que ofrecen las trayectorias estructurales durante la difusión. *“Enfatizando que cuando el tamaño de grano del óxido aumenta, disminuye el transporte de especies difusivas a través de los límites de grano”*. Esta teoría también estima que el coeficiente efectivo de difusión no es tan relevante, ya que solo es una fracción del coeficiente de difusión químico; por lo que se asume que la difusión del oxígeno no es el factor principal de la ley cúbica. Meijering y Verheijke en 1959 [55], abordaron la ley cúbica como un parte del envejecimiento de la capa de óxido. Su teoría del envejecimiento se basó en el hecho de observar que la ley parabólica incrementaba, cuando se sometían muestras de Cu₂O en una atmósfera inerte durante tiempos más largos y temperaturas más altas. Sin embargo, no generaron un sustento lo suficientemente aceptable para respaldar su teoría del envejecimiento [53].

En el artículo titulado “Oxidación de Cu₂O a CuO en aire a altas temperaturas” [53]. *Se lleva a cabo la oxidación del óxido cuproso a óxido cúprico en aire y se estudia por medio de termogravimetría en un intervalo de temperatura de 850 a 1000 °C. De los datos obtenidos de incrementó de peso y se estimó la energía de activación para la oxidación del óxido*

cuproso. Se comprobó que la oxidación del óxido cuproso se llevó a cabo siguiendo la ley cúbica, la cual se explica a partir de la concentración de defectos cristalinos. Se pudo ver que además de las constantes cinéticas obtenidas experimentalmente, la concentración de defectos cristalinos como vacancias, tamaños de grano, etc., influye en el cambio de fase de Cu_2O a CuO [48]. En el trabajo citado [48], se comenta que Los defectos cristalinos provenientes de la no estequiometría provocan cargas eléctricas (campos eléctricos) en las capas de óxido, estas cargas eléctricas son inversamente proporcionales al espesor de la capa, e influyen en la oxidación de óxido cuproso a óxido cúprico.

2.5 Pulverización catódica

Dentro de las técnicas basadas en principios físicos para la formación de materiales en forma de capa o película se encuentran la evaporación térmica, la ablación laser, la pulverización catódica, entre otras.

Las técnicas de ablación láser y de pulverización catódica, son versátiles debido a que se tiene el control de la estequiometría y la tasa de deposición del material requerido, a través de los parámetros experimentales, como energía y la frecuencia de repetición de pulsos en caso de la ablación, y la potencia y la frecuencia de formación del plasma en caso de pulverización catódica. Además de que, en ambas, la modificación de la atmósfera, inerte o reactiva, permite obtener nuevos materiales. Por otro parte son de mucha utilidad práctica debido a que el consumo energético es menor comparado con la evaporación térmica [56,57]. Dentro de los materiales que se pueden formar son nanomateriales cerámicos, metálicos, semiconductores, magnéticos, entre otros [57,58].

La pulverización catódica consiste en la expulsión de átomos de la superficie de un material al interaccionar éstos, con cationes altamente reactivos. Los cationes provienen del plasma generado a partir de ionizar un gas al aplicarle un alto voltaje entre cátodo y ánodo, como se muestra en la Figura 6. Al proceso de interacción entre los cationes del plasma con los átomos de la superficie del blanco se le conoce como bombardeo, y la densidad de átomos desprendidos está directamente relacionada con la densidad de cationes. Los átomos bombardeados al desprenderse del blanco pueden condensar en el sustrato colocado en el ánodo, formando la capa deseada. En este tipo de sistemas de formación de materiales a escala nanométrica se sigue un mecanismo de formación Bottom/Up (De abajo hacia arriba). En la Figura 6, se muestra una representación esquemática de un sistema de pulverización catódica.

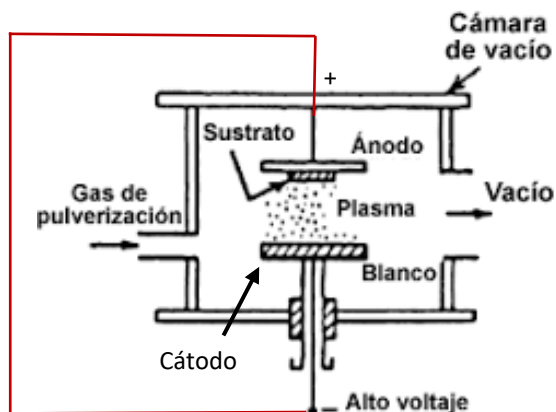


Figura 6. Diagrama estándar de un sistema de depósito por la técnica de pulverización catódica [59].

En la práctica, la formación de los materiales por éste método se logra de la siguiente manera [60-62]:

- Se realiza vacío a 10^{-6} Torr, para generar un ambiente limpio de gases del medio ambiente.
- Se inyecta el gas que se quiere utilizar para formar el plasma, hasta alcanzar la presión de trabajo.
- Al aplicar un voltaje del orden del kV entre las terminales del ánodo y cátodo, se ioniza el gas adquiriendo su estado de plasma, (ver Figura 6).
- Los cationes del gas ionizado bombardean el blanco y esta interacción provoca el desprendimiento de los átomos del blanco que condensan en el sustrato, generando la película de interés. El blanco siempre se coloca en el cátodo y el sustrato en el ánodo.
- Generalmente se usa un gas inerte y que químicamente no reaccione con los átomos desprendidos, aunque en algunos casos pueden usarse gases reactivos y combinarse con otras técnicas como la ablación láser o la evaporación térmica, para formar materiales diferentes al blanco utilizado.

Mediante la pulverización catódica es posible depositar películas de metales, materiales compuestos y prácticamente cualquier tipo de material, y es una técnica frecuentemente utilizada para formación de películas porque se pueden obtener capas uniformes en espesor y también en composición, con la ventaja de formar depósitos para el uso en investigación como depósitos a escala industrial. Por ejemplo, tenemos la fabricación de semiconductores mediante la técnica de pulverización catódica con magnetrón en el Centro de Ingeniería y Desarrollo Industrial, ubicada en Querétaro, México. En este centro de investigación se cuenta con un sistema de pulverización catódica que permite depositar en áreas circulares de hasta 4 pulgadas de diámetro [63]. Para aplicaciones industriales es posible utilizar equipos de pulverización catódica que permiten depositar materiales en áreas de hasta 0.5 m^2 como

los fabricados por la compañía Denton Vacuum [64], entre otras [65]. Algunas otras ventajas de la formación de los materiales por esta técnica son:

- ❖ El control del espesor que va desde unos cuantos nanómetros hasta unas micras de espesor [56,58,60].
- ❖ Formación de películas con baja rugosidad.
- ❖ Además de la deposición a baja temperatura $T_s < \frac{2}{3}T_m$ [66].
 - T_s = Temperatura del sustrato
 - T_m = Temperatura de fusión del material
- ❖ La variedad de evaporar distintos materiales; cerámicos, semiconductores, materiales magnéticos, metales, entre otros [58].
- ❖ La deposición de mezclas y aleaciones manteniendo la composición del blanco [58].
- ❖ La buena adherencia de la película depositada y el control de la velocidad de pulverización del blanco. No siendo proporcional en todas las superficies la velocidad de consumo del blanco con la tasa de deposición [67].

2.5.1 Tipos de pulverización catódica

Actualmente la técnica de formación de películas por pulverización catódica está bien desarrollada, y permite generar una gran variedad de materiales. La diferencia entre las diferentes variantes de pulverización catódica se menciona en la Tabla 5.

Tabla 5. Comparación de diferentes variantes de pulverización catódica.

Tipo de pulverización catódica	Gases utilizados	Presión de trabajo (mTorr)	Voltaje / Frecuencia	Referencias
Corriente directa	Ar	40	2 a 5 kV	[68]
Radiofrecuencia RF	Ar	$5 < P < 50$	2 a 5 kV 13.56 MHz	[58-60]
Corriente alterna CA	Ar	$5 < P < 50$	2 a 5 kV < 50 kHz	[58-60]
Con magnetrones	Ar	$P < 1$ y	2 a 5 kV 13.56 MHz (RF)	[69]

		P>10	y 50 a 250 kHz (DC) >-300V	
no reactiva	Ar	Sputtering CD		[70, 71]
reactiva	Ar y O ₂	Sputtering RF y CA		[58,60]

La pulverización catódica no reactiva utiliza únicamente Argón (Ar) como gas inerte, dando como resultado un depósito con la misma composición del material que se tiene como blanco. En el depósito de pulverización catódica reactiva comúnmente se utilizan oxígeno y nitrógeno. Éste se incluye en el depósito junto con el material evaporado dando la posibilidad de formar óxidos a partir de blancos metálicos, así como otro tipo de materiales como nitruros y carburos al usar otros gases reactantes apropiados [70, 71].

2.5.2 Formación de materiales de cobre y óxidos de cobre I y II

Actualmente la formación de películas de cobre y óxido de cobre I y II, por pulverización catódica, se obtienen tanto por su configuración reactiva y no reactiva, dependiendo del blanco utilizado. Para depositar películas de cobre, o películas de óxidos de cobre (I) o (II), utilizando pulverización catódica no reactiva, se debe usar el blanco correspondiente, lo que permitirá mantener la composición del material depositado. De otra manera, si se requiere obtener películas de óxido de cobre a partir de un blanco de cobre, se utilizará pulverización catódica reactiva, utilizando oxígeno, así también, para obtener óxido de cobre II a partir de un blanco de óxido de cobre I [70].

En la literatura se encontró que para la formación de materiales de cobre y sus óxidos, generalmente se usa pulverización catódica en su variante con magnetron no reactivo de radio frecuencia. Los depósitos se hacen regularmente con una presión de trabajo de menor a 1 *mTorr*, con frecuencias utilizadas en un rango de 0.5 a 30 MHz, siendo la más usada comercialmente la frecuencia de 13.56 MHz a una potencia de 50 a 200 *Watts* [69, 72-75]. Algunos ejemplos se muestran en la Tabla 6.

Tabla 6. Diversos materiales de óxidos de cobre por pulverización catódica

Blanco	Condiciones	Obtención	Aplicaciones	Referencia
Óxido de Cobre I (Cu ₂ O)	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Fuente: pulverización catódica de magnetron rf no reactivo ✓ Se depositó sobre substratos de TiN y SiO₂ ✓ Material objetivo: Cu₂O 	Cu ₂ O	Para la aplicación en memoria de acceso aleatorio de resistencia (RRAM)	[72]

	<ul style="list-style-type: none"> ✓ La tasa de crecimiento típica de la película delgada de Cu₂O fue de 14 nm / min en las condiciones de proceso optimizadas. ✓ Las películas delgadas de Cu₂O Fueron térmicamente estables hasta 250 ° C, mientras que la separación de fases se produjo por encima de 350 ° C. ✓ La presión base de la cámara de deposición fue mantenido por debajo de 4×10^{-4} Pa por una bomba rotativa de paletas y una bomba turbo molecular. ✓ La presión de trabajo fue de 9×10^{-1} Pa. ✓ Radiofrecuencia: 50-200 W ✓ Temperatura: Temperatura ambiente y 200°C. ✓ Flujo del Argon: 150 sccm 			
Óxido de cobre II (CuO)	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Fuente: pulverización catódica de magnetron rf no reactivo ✓ Se depositó sobre sustratos de vidrio y de silicio (100) ✓ Los sustratos fueron lavados con acetona, agua desionizada y secados con gas de nitrógeno. ✓ El sustrato de Si, se sumerge en ácido hidrofúrico para remover el óxido nativo. ✓ Posteriormente, los sustratos se fijaron en un porta sustratos 	CuO	Celdas solares	[73]

	<p>rotatorio a una distancia de 10 cm por encima del objetivo.</p> <ul style="list-style-type: none"> ✓ El objetivo CuO con un diámetro de 76.2 mm y una pureza de 99.95% fue utilizado. ✓ La presión base de la cámara se mantuvo por encima de 5.0×10^{-5} mbar. ✓ Durante la deposición, la potencia y la presión de RF, fueron mantenidos a 150 W y 2.0×10^{-2} mbar, respectivamente. ✓ Antes de la deposición, el objetivo se pulverizó previamente durante 5 minutos, para eliminar cualquier posible contaminación. ✓ Entonces, Las películas de CuO, se depositaron durante 60 min. 			
--	---	--	--	--

Capítulo 3

Técnicas de caracterización

Los materiales obtenidos en este trabajo se analizaron por diferentes técnicas, la Difracción de Rayos X fue de utilidad para determinar la estructura cristalina, la Microscopía Electrónica de Barrido se utilizó para analizar el crecimiento de grano durante la recristalización, también se utilizó Espectroscopía Raman para determinar la fases cristalinas de los diferentes óxidos, y la Espectroscopía de Ultravioleta Visible, para conocer las características ópticas de las capas depositadas por pulverización catódica. Cada una de las técnicas apoyó a la discusión de resultados.

En este capítulo se presenta una descripción de los principios fundamentales involucrados en los métodos de análisis utilizados en este trabajo.

3.1 Difracción de Rayos X (DRX)

3.1.1 Ubicación de los rayos X en el espectro electromagnético

El espectro electromagnético abarca un amplio intervalo de longitudes de onda (ver Figura 7). Cada región del espectro es útil para el estudio de las propiedades de diferentes materiales [76]. Como se sabe, la estructura cristalina es posible conocerla a través de la Difracción de los Rayos X [77].

$h\nu$ [eV]	ν [Hz]	λ [nm]	Radiation
	10^{14}		infrared
1		10^3	visible
10	10^{15}	10^2	
10^2	10^{16}	10	ultraviolet
10^3	10^{17}	1	
10^4	10^{18}	10^{-1}	x-rays
10^5	10^{19}	10^{-2}	
10^6	10^{20}	10^{-3}	
10^7	10^{21}	10^{-4}	γ -rays
10^8	10^{22}	10^{-5}	

Figura 7. Espectro electromagnético; abarca diferentes energías, desde la radiación infrarroja hasta los rayos gamma, adaptada de la referencia [77].

Para estudiar la estructura cristalina se ocupan rayos X de longitud de onda entre 0.05 y 0.25 nm [74]. Este intervalo tan pequeño del espectro electromagnético nos da una amplia información sobre la estructura de los sólidos cristalinos.

3.1.2 Ley de Bragg

En 1913 William Lawrence Bragg formuló la ley de difracción de los rayos X, que describe la difracción de una onda electromagnética con longitud de onda de los rayos X al incidir en una superficie cristalina [77]. Este hecho marcó una nueva era en el estudio de las estructuras cristalinas a nivel atómico.

La ley de difracción de rayos X o ley de Bragg, relaciona la longitud de onda de los rayos X incidentes, la distancia de separación interplanar y el ángulo de incidencia θ , a través de la ecuación (8):

$$n\lambda = 2d \sin\theta . \quad (8)$$

Las cantidades involucradas en la ecuación (8) se muestran en la Figura 8, en donde se esquematiza la difracción en un cristal cúbico simple. En esta Figura los átomos se representan con círculos negros, d es la distancia interplanar y θ es el ángulo de incidencia del haz de rayos X y es igual al ángulo del haz difractado.

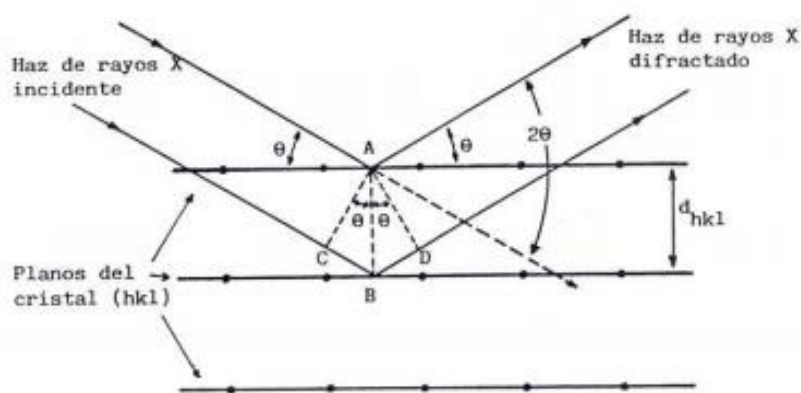


Figura 8. Difracción de Rayos X en un cristal con estructura cúbica, adaptada de la referencia [78].

3.2 Microscopía electrónica de barrido

Como se comentó anteriormente, la longitud de onda determina el nivel de interacción de la radiación con la materia. En el caso de los rayos X, se obtiene información de las posiciones atómicas, separadas unos cuantos Angstroms. Para poder conocer las características superficiales, como son la morfología de la superficie y su composición química, en la cual el tamaño de los objetos que se encuentran en la misma es de unas cuantas micras y hasta decenas de nanómetros, se requieren longitudes de onda específicas que corresponden a las longitudes de onda asociadas a los electrones. La técnica que utiliza las ondas de Broglie [79,80] y que nos permite obtener imágenes de objetos a escala nanométrica, se conoce como: Microscopía Electrónica de Barrido (Scanning Electron Microscope, SEM). Esta técnica ha servido para esclarecer muchas de las propiedades de los materiales asociadas a la agregación en la superficie de la muestra. Por lo que es una herramienta versátil y muy apropiada para el estudio de materiales desde su análisis hasta sus aplicaciones prácticas [81].

Los electrones provenientes del haz de electrones que al interactuar con la muestra además de mostrar las características superficiales de la misma, permiten obtener información de la composición química de los constituyentes de la muestra. En la Figura 9, se muestran las diferentes señales derivadas de la interacción de electrones de alta energía con la superficie de la muestra.

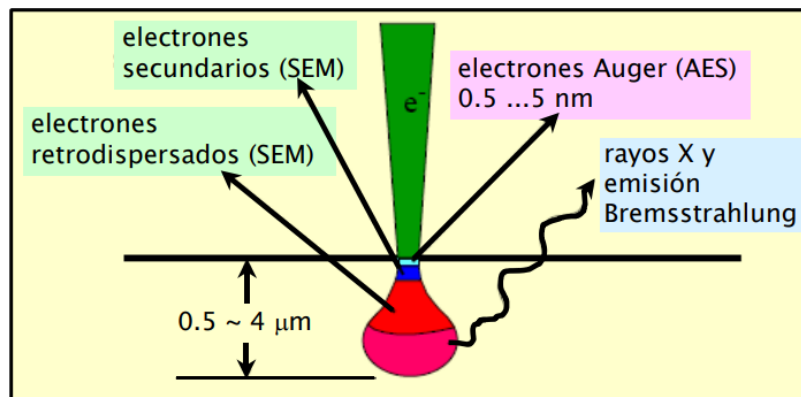


Figura 9. Interacción de electrones de alta energía, representados con la línea verde, pueden penetrar unas cuantas micras de la superficie de la muestra, se generan distintas señales, adaptado de la referencia [81].

3.3 Espectroscopía de ultravioleta visible

La densidad electrónica es una parte importante de la materia, que en el caso de sólidos semiconductores nos puede dar información sobre la energía de banda prohibida. Los límites de la región del espectro ultravioleta con la región de la parte visible, son una parte muy

importante para la caracterización de semiconductores ya que el borde de absorción del ultravioleta puede servir para determinar la energía del ancho de banda prohibida. La energía del ancho de banda prohibida es la energía necesaria que requiere un electrón en la banda de valencia para transitar a la banda de conducción. La determinación correcta de este valor tiene su importancia en el uso correcto del semiconductor, dado que en base a ello se predicen las propiedades fotofísicas y fisicoquímicas. Para semiconductores amorfos en 1966 Tauc [82], propuso un método para determinar el ancho de banda prohibida a través de los espectros de absorción en la región del ultravioleta visible. El modelo de Tauc establece, que la energía de ancho de banda prohibida depende del coeficiente de absorción α del material a través de la ecuación (9).

$$(\alpha h \nu)^{1/\gamma} = B (h \nu - E_g) \quad (9)$$

Dónde: h es la constante de Planck, ν es la frecuencia del fotón, E_g es la energía de banda prohibida y B es una constante. El factor γ puede tomar el valor de $\frac{1}{2}$ o 2 dependiendo si el semiconductor es de banda directa o de banda indirecta, respectivamente [82]. Con la ecuación (9) no es posible determinar el ancho de banda prohibida de semiconductores que presentan transiciones inter-banda, debidas a impurezas, dopaje, entre otros [83]. Ni tampoco es muy correcta para mezcla de fases, como generalmente ocurre en semiconductores de óxidos metálicos, obtenidos por oxidación. Recientemente en la referencia [82], se ha propuesto una metodología a partir del modelo de Tauc para calcular el ancho de banda prohibida cuando se tiene mezclas de semiconductores.

3.4 Espectroscopía Raman

La espectroscopía Raman es una técnica útil para analizar la composición química de los materiales, ya sean orgánicos e inorgánicos. Se caracteriza por ser una técnica no destructiva y que no necesita de una preparación previa de la muestra, para su respectivo análisis [84].

Esta técnica se fundamenta en el efecto Raman, nombre dado en honor al físico hindú que descubrió este efecto: el cual consiste en la dispersión inelástica de la luz incidente cuando interactúa con las vibraciones de los átomos de la muestra, esta luz sufre un cambio de frecuencia al tener un intercambio de energía con la materia en dicho fenómeno [84].

Para la obtención de la composición química de un material se hace incidir un haz de luz monocromático con frecuencia ν_0 , sobre la muestra, en donde los fotones se dispersan mayoritariamente de forma elástica (dispersión Rayleigh) y en menor medida de manera inelástica, esta interacción inelástica entre fotón y molécula resulta en un cambio de frecuencia. El cambio de frecuencia es característico de cada material, de su naturaleza química y de su estado físico, por tanto, nos permite identificar diferentes compuestos y características moleculares [84].

La espectroscopía Raman, al igual que las otras técnicas de caracterización utilizadas en este trabajo, involucran varios fenómenos cuánticos asociados al comportamiento fonónico y electrónico de los sólidos, así como sus cambios energéticos respecto a su estado base. Lo que implica el conocimiento de una serie de factores que es imposible tratarlos en esta tesis.

La espectroscopía Raman, nos da información de los niveles de energía vibracionales, los cuales son característicos del enlace de los átomos o grupos de átomos, de su conformación y su entorno. Estos niveles tienen frecuencias de resonancia características, las cuales son función de la masa de las moléculas y la fortaleza de sus enlaces [85].

Por lo que los espectros Raman de CuO, Cu₂O, tienen modos activos Raman propios, con diferente número de onda, los cuales se muestran a continuación en la Figura 10.

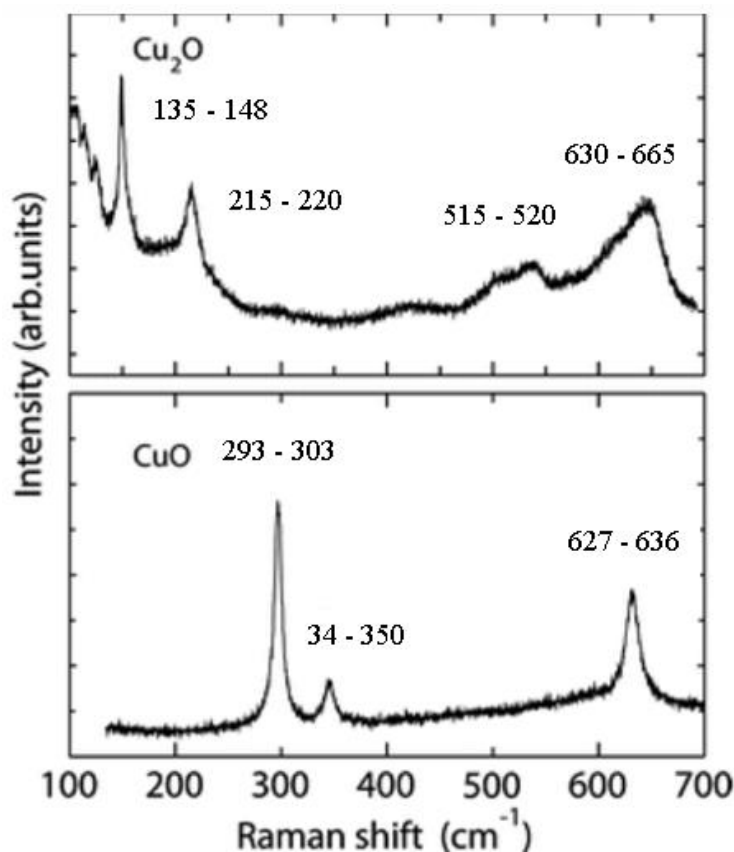


Figura 10. Espectros experimentales Raman de Cu₂O (superior) y CuO (inferior) medidos a una longitud de onda de 514 nm, con una potencia baja para evitar el calentamiento de la muestra, con sus respectivos modos activos Raman, adaptado de la referencia [86].

Así como la paramelaconita (Cu₄O₃) tiene sus respectivos modos activos Raman, como se muestra en la Figura 11.

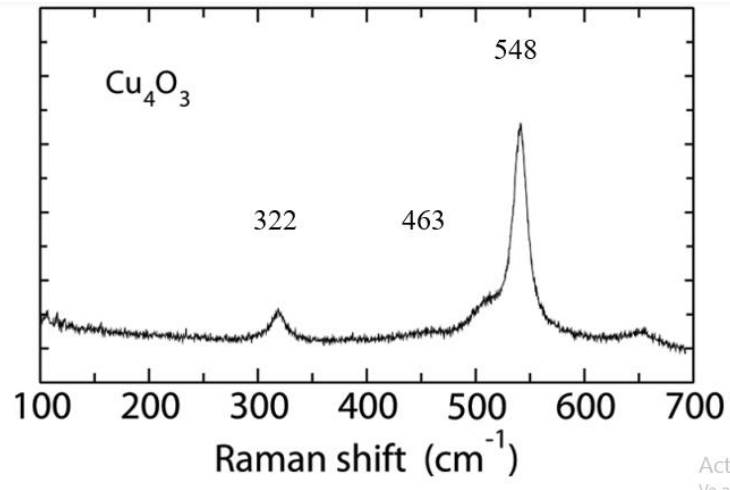


Figura 11. Espectros Raman experimentales de Cu_4O_3 . Las frecuencias calculadas de los modos vibracionales activos Raman se indican por barras verticales, adaptado de la referencia [87].

De esta manera se tiene la siguiente Tabla 7, que muestra las bandas características Raman para los óxidos de cobre mencionados anteriormente [86-92].

Tabla 7. Bandas Raman características de los óxidos de cobre (Cu_2O , CuO y Cu_4O_3).

Bandas características Raman Cu_2O, CuO y Cu_4O_3(cm^{-1})		
Cu_2O	CuO	Cu_4O_3
87-110, 135-148, 215-220, 308, 436-440, 515-520, 630-665, 819-820	293-303, 341-350, 627-636	164, 212, 322, 463, 548, 607

Capítulo 4

Desarrollo experimental

El estudio de la oxidación de cobre a temperatura de 1000 °C se realizó en varias etapas. En la primera etapa experimental se estudió la oxidación del cobre utilizando las condiciones establecidas por Castrejón Sánchez et al. (2019) [11], en donde se demuestra que bajo las condiciones propuestas en sus experimentos de oxidación solo se da la formación de óxido cúprico en la superficie de la muestra y no en toda la muestra. En la segunda etapa, se estudió el tiempo de oxidación en muestras de diferente grosor, así como el tiempo requerido para la formación del óxido cúprico en toda la muestra, el cual fue de 120 horas para una muestra de cobre de 500 micras.

Finalmente, se evaluó la posibilidad de oxidar una muestra de cobre con las dimensiones requeridas para usarse como blanco en un sistema de deposición de películas delgadas por pulverización catódica. Se depositaron 3 capas de 250, 311 y 370 nm de espesor, las cuales se analizaron por diferentes técnicas.

4.1 Materiales y preparación de muestras para su oxidación

4.1.1 Materiales

Para todos los experimentos se usó cobre electrolítico de 99.99% de pureza, adquirido en La Paloma, México, de dos tipos: láminas de 500 micras de espesor y solera de 2.5 cm de ancho por 3 mm de espesor. Se utilizó acetona, etanol y ácido fluorhídrico marca Merck, agua desionizada fabricada en la Facultad de Química de la UAEM en la Unidad el Cerrillo. Se usaron lijas comerciales de carburo de silicio, marca Fandeli, números 600, 1000 y 2000. Se utilizó un tubo de cuarzo sin marca de 19 mm de diámetro por 60 cm de largo.

4.1.2 Equipos utilizados

- Horno tubular horizontal Carbolite MTF de 1200 °C, adaptado con un control de potencia.
- Ultrasonido Ney Dental International, Ultrasonic 28X.
- Sistema micro-Raman Horiba Jobin Yvon (modelo Xplora plus), se utilizó el láser de longitud de onda de 532 nm.
- Microscopio Electrónico de Barrido

- Difractómetro de Rayos X, Bruker D8 Advances, con una fuente de radiación de $\text{CuK}\alpha$ de 1.541 Å.
- Micrómetro Mitutoyo, modelo H-2780
- Perfilómetro Sloan Dektak
- Espectrofotómetro UV-Vis-NIR, Cary 5000
- Torno mecánico de la instalaciones de ROSEDAL, UAEME México
- Equipo de pulverización catódica no reactivo, asistido por magnetrón RF.

4.1.3. Preparación de muestras

1. Las láminas se cortaron en muestras cuadradas de 1 x 1 cm y discos de 2 pulgadas de diámetro.
2. Las láminas se lijaron por ambas caras planas con las diferentes lijas utilizando agua de la siguiente manera: La lija se colocó sobre un vidrio y las láminas se deslizaron en dirección paralela a los bordes, haciendo presión con el dedo índice; una vez alcanzado el rayado uniforme se prosiguió a lijar con una lija más fina ahora deslizando la muestra en la dirección perpendicular al rayado inicial, hasta lograr nuevamente un rayado uniforme. Este procedimiento se realizó hasta que no se notaron rayas de lijado.
3. Posterior al lijado se lavaron con agua y jabón utilizando una microfibra y se enjuagaron con agua desionizada. Posteriormente se sonicaron en acetona por 10 min y, finalmente, con etanol también por 10 min.
4. Las láminas preparadas se almacenaron en etanol para evitar su oxidación y previo a su proceso de oxidación el etanol se evaporó con una secadora de aire.
5. De la solera se obtuvieron barras con medidas de 1 x 2 cm.; las caras laterales se rectificaron con ayuda del torno mecánico y todas las caras se lijaron siguiendo los pasos 2 y 3, y estas se lavaron de acuerdo al punto 3.
6. La oxidación de las muestras se realizó en el horno tubular con ayuda de un tubo de cuarzo, el cual se lavó con ácido fluorhídrico, agua y jabón y la humedad residual se eliminó con etanol.

4.1.4. Oxidación

Antes de oxidar las muestras se estabilizó la temperatura del horno a 1000 °C, lo cual se comprobó con un termopar. La muestra a oxidar se colocó en el centro del tubo de cuarzo y este se introdujo en el horno, procurando que la muestra quedara en el centro de este. Cabe mencionar que el tubo de cuarzo se mantuvo abierto por ambos extremos.

4.2 Estudio de la oxidación de láminas en un tiempo de 24 horas

Una vez oxidadas las láminas se analizó su superficie plana por Espectroscopía Raman y Difracción de Rayos X.

4.3 Estudio de la formación de óxido en barras de cobre oxidadas con respecto al tiempo

Para determinar si las barras se pueden oxidar completamente, se realizaron varios experimentos de oxidación con diferentes muestras, oxidándolas a diferentes tiempos (de menor a mayor tiempo), esto para evaluar el progreso de oxidación.

Para determinar el espesor de la capa de óxido formado (E) se utilizaron las variables $E2$ y $E3$, mostrados en la Figura 12 b), y se calculó con la ecuación (10).

$$E = \frac{1}{2} (E3 - E2) \quad (10)$$

Para determinar el tiempo requerido para oxidar completamente una muestra se utilizó la variable $E4$, Figura 12 b), ecuación (11).

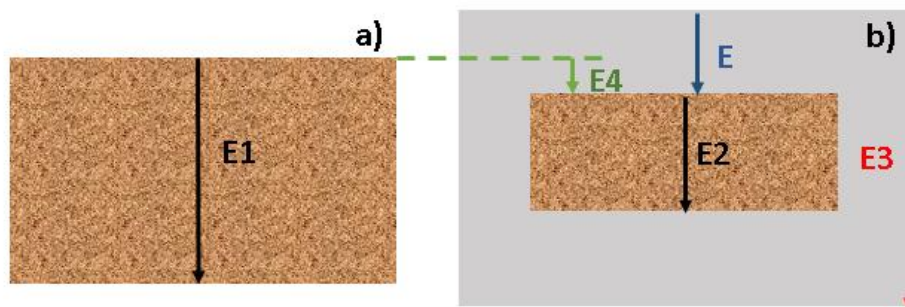


Figura 12. a) Representación esquemática de la sección transversal de la barra de cobre ($E1$), b) Representación esquemática de la barra de cobre oxidada, la parte sombreada en gris representa el óxido de cobre formado (E), y la región interna (textura cafe) representa la porción de cobre no oxidado ($E2$), mientras que ($E3$) representa el grosor total de la muestra, parte oxidada y no oxidada, y $E4$ el crecimiento del óxido hacia el interior de la barra, ecuación (11).

$$E4 = \frac{1}{2} (E1 - E2) \quad (11)$$

4.5 Estudio de la formación de óxido cúprico en el espesor de la muestra

Una vez calculado el tiempo para la oxidación completa de las muestras, estas se oxidaron durante 120 horas continuas. El seguimiento de la transformación de fase se realizó por Espectroscopía Raman en diferentes puntos del espesor de la muestra.

4.6 Evaluación de formación de capas por pulverización catódica a partir de disco oxidado

Se oxidó un disco de 500 micras de espesor y dos pulgadas de diámetro por 24 horas y se analizó por Espectroscopia Raman y Difracción de Rayos X. Se utilizó para evaluar la formación de películas de óxido de cobre por pulverización catódica. Para esto, se empleó el sistema de pulverización catódica DC, asistido por RF y se utilizaron las siguientes condiciones: gas de trabajo; Argón, a la presión de 6.1×10^{-2} mBar, una corriente de 8.9 mA y un voltaje de 412 V.

Las películas obtenidas se analizaron por Espectroscopía Raman, Difracción de Rayos X y Espectroscopía de Ultravioleta Visible.

Capítulo 5

Resultados y discusión

5.1. Oxidación de láminas en un tiempo de 24 horas

Los resultados obtenidos por Difracción de Rayos X de las láminas oxidadas a 1000 °C por 24 horas en ambiente de laboratorio, se muestran a continuación, (ver Figura 13).

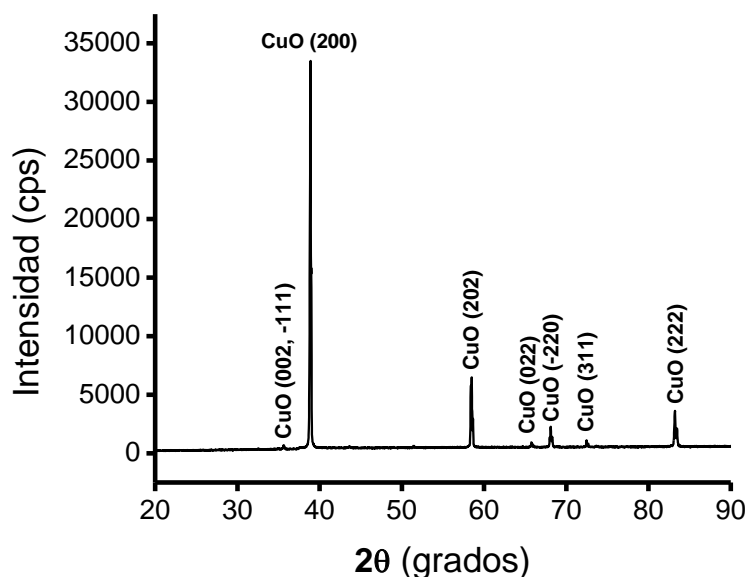


Figura 13. Difractograma característico de una lámina de óxido de cobre, formada por oxidación térmica a 1000 °C por 24 h.

En el Difractograma de Rayos X de la Figura 13, se observa un material policristalino, donde se presentan siete picos de difracción, en $2\theta = 35.68, 38.89, 58.49, 65.76, 68.09, 72.46, 83.20$ °, los cuales corresponden a los planos (002), (200), (202), (022), (-220), (311), (222) respectivamente, de CuO, obtenidos de la tarjeta (PDF-00-045-0937), de la base de datos (© 2016 International Centre for Diffraction Data).

Se puede observar que no hay picos de difracción pertenecientes al Cu o al Cu_2O en el difractograma, por lo que se puede decir, que la superficie de la lámina está compuesta únicamente de la fase cristalina de CuO, sabiendo de acuerdo al cálculo realizado que la profundidad de penetración de los rayos x a la longitud de onda de 1.54 Å, es alrededor de

1.4259 micras. Por otra parte, de acuerdo con lo estrecho de los picos de difracción, podemos asumir que tenemos una muestra con una buena calidad cristalina.

En la Tabla 8 se comparan los picos de difracción de la muestra oxidada por 24 horas con los picos de difracción reportados en la literatura para el mismo óxido de cobre.

Tabla 8. Datos del difractograma de rayos X mostrado en la Figura 12, sobre láminas de óxido de cobre obtenidas mediante oxidación térmica a 1000 °C por 24 horas, en comparación con los obtenidos en la literatura por otros métodos.

Datos experimentales			Datos de la tarjeta de CuO (00-045-0937)		Oxidación térmica de láminas de cobre [11]		Películas de Óxido cúprico [93]		Polvo de óxido cúprico [20]	
2θ (°)	hkl	FHWM (Å)	2θ (°)	hkl	2θ (°)	hkl	2θ (°)	hkl	2θ (°)	hkl
35.68	(002)	0.183	35.49	(002)	35.30	(002)	35.7	(002)		
			35.49	(-111)					35.5	(-111)
38.89	(200)	0.202	38.95	(200)					38.70	(200)
			38.73	(111)	38.37	(111)	39	(111)		
58.49	(202)	0.312	58.33	(202)			58.6	(202)	58.50	(202)
65.76	(022)	0.246	65.78	(022)	65.56	(022)				
									66	(310)
							66.45	(220)		
			67.94	(113)	67.74	(113)				
68.09	(-220)	0.322	68.08	(-220)						
									68.55	(220)
72.46	(311)	0.250	72.42	(311)	72.18	(311)			72.3	(311)
83.20	(222)	0.364	83.10	(222)					83.35	(222)

De la Tabla 8, se puede notar que la estructura cristalina de los óxidos de cobre obtenidos concuerda muy bien con los datos de la tarjeta (PDF-00-045-0937). Sin embargo, algunos datos reportados en la literatura para el óxido cúprico no concuerdan muy bien con la información de la tarjeta mencionada. En la referencia [93] solo se reportan los planos cristalinos (002), (111), (202), (220) correspondientes a los ángulos $2\theta = 35.7, 39, 58.6$ y 66.45 respectivamente. Partiendo de los datos de la tarjeta de CuO como el estándar, se observan diferencias entre los ángulos obtenidos, Figura 13, con respecto a los ángulos reportados en la referencia mencionada. Como también ocurre con los reportados por otros investigadores, como se muestra en la Tabla 8. Por ejemplo; para la reflexión (002), ubicada en $2\theta = 35.68^\circ$ (Figura 13) tiene un incremento en el ángulo 2θ reportado a la tarjeta para el

CuO, mientras que este presenta una disminución en 2θ de 0.02 al reportado en la referencia [93]. Para $2\theta = 38.89^\circ$ las diferencias son de 0.06 abajo con respecto a la tarjeta de CuO y de 0.19 arriba de la referencia [20]. Esto se debe a posibles tensiones en la red debidas a impurezas. El corrimiento a la izquierda o derecha es debido a micro deformaciones que generan cambios en la red cristalina (tensión o compresión), originados por reacciones químicas que involucran la absorción de oxígeno y la difusión de cobre durante la formación de óxidos. El proceso de recocido disminuye la micro deformación de la estructura cristalina, generando un corrimiento a la izquierda por compresión y viceversa sin recocido [94,95]. En el apéndice 2, se realiza el cálculo de los parámetros de red y se observa que se mantiene la estructura cristalina del CuO. En la Tabla 9 se comparan los valores de los parámetros de red obtenidos con los reportados en la literatura.

Tabla 9. Comparación de los parámetros de red obtenidos con los reportados en la literatura.

Parámetros de red			
	a	b	c
Experimentales (Å)	4.6853	3.1814	5.099
Tarjeta CuO (Å)	4.69	3.4257	5.1303

Se puede observar que la mayor variación se da en el parámetro **b**, sin embargo los parámetros de red **a** y **c** concuerdan muy bien con los reportados para el óxido de CuO. Cabe mencionar que las láminas oxidadas presentaron poca resistencia mecánica, lo que impide su fácil manipulación.

5.2 Estudio de la formación de óxido en barras de cobre oxidadas con respecto al tiempo

Se oxidaron barras de cobre a $1000\text{ }^\circ\text{C}$ por 50 horas, como se muestra en la Figura 14. Se observó que la barra no se oxidó completamente y que el grosor de la capa de óxido tiene un espesor uniforme en todas las caras de la barra.

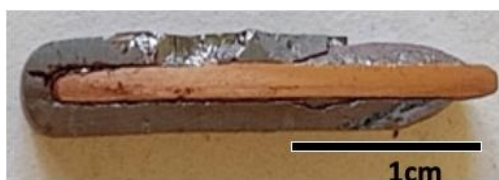


Figura 14. Barras de cobre de 3mm de grosor, oxidadas a $1000\text{ }^\circ\text{C}$ por 50 horas.

En la oxidación de todas las muestras se observó el mismo comportamiento, lo cual indica que el óxido crece en todas direcciones de la muestra la misma cantidad.

Para determinar si las barras se pueden oxidar completamente, se realizaron varias pruebas de oxidación con diferentes muestras en un intervalo de 3 a 50 horas, donde se observó que a mayor tiempo de oxidación las muestras presentan un mayor grosor debido al crecimiento de la capa de óxido, el grosor de la capa de óxido formado se determinó de acuerdo a la ecuación (10).

Los datos obtenidos durante la experimentación se muestran en la Tabla 10.

Tabla 10. Datos experimentales de la medición del espesor de óxido de cobre formado.

Tiempo (h)	E3 (mm)	E2 (mm)	E (mm)
3	3.446	2.735	0.3555
6	3.598	2.570	0.514
9	3.667	2.460	0.6035
12	3.760	2.404	0.678
15	3.852	2.259	0.7965
18	3.938	2.154	0.892
21	3.979	2.109	0.935
24	4.036	2.021	1.0075
27	4.093	1.977	1.058
30	4.151	1.937	1.107
50	4.439	1.502	1.4685

Como se puede observar el crecimiento del óxido formado a las condiciones establecidas, tiende a crecer tanto al exterior como al interior de la barra de cobre que inicialmente tiene un espesor de 3.2 mm. Teniendo que a las 50 horas el espesor de cada cara de la muestra es de 1.4685 mm, valor muy cercano al espesor del remante de la barra de cobre de 1.502 mm de espesor (ver Figura 15).

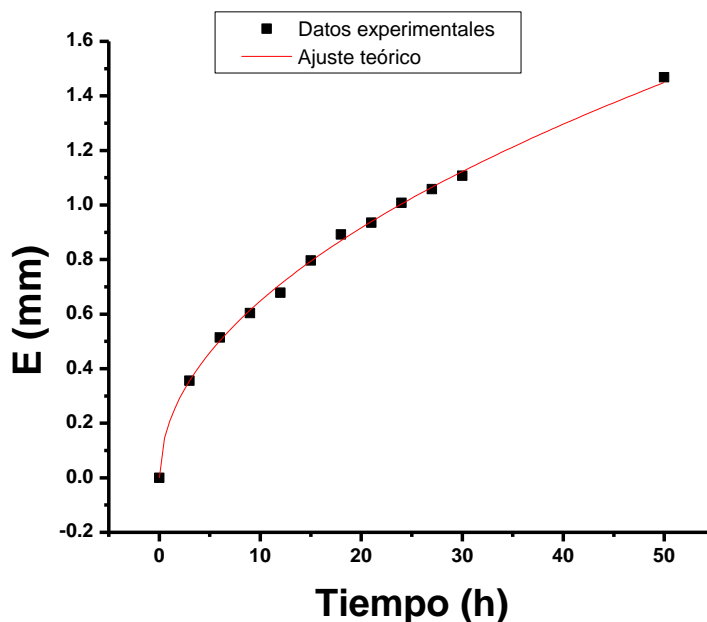


Figura 15. Crecimiento del óxido en la barra de cobre con respecto al tiempo de oxidación de 3 a 50 horas.

Sin embargo, debido a que la finalidad es saber el tiempo en que se oxida completamente la muestra, se realizó otra tabla con los datos del crecimiento de óxido hacia el interior de la barra. Debido a que como se aprecia en la Tabla 9, conforme transcurre el tiempo, el espesor final de la barra de cobre disminuye, lo cual indica que el óxido está creciendo hacia el interior de la misma. Este espesor formado se calcula con la diferencia entre el espesor inicial de la barra de cobre (E_1) y el espesor final de la barra de cobre (E_2), como se ha descrito en la ecuación (11).

Los datos obtenidos durante la experimentación se muestran en la Tabla 11.

Tabla 11. Datos experimentales de la medición del espesor de óxido de cobre formado hacia el interior de la barra de cobre.

Tiempo (h)	E_1 (mm)	E_2 (mm)	E_4 (mm)
3	3.2	2.735	0.2325
6	3.2	2.570	0.315
9	3.2	2.460	0.37
12	3.2	2.404	0.398
15	3.2	2.259	0.4705
18	3.2	2.154	0.523
21	3.2	2.109	0.5455
24	3.2	2.021	0.5895

27	3.2	1.977	0.6115
30	3.2	1.937	0.6315
50	3.2	1.502	0.849

A las 50 horas, el grosor total de la suma de las dos caras planas fue de 1.698 mm, siendo el 50% del espesor inicial de la barra. Para determinar el tiempo requerido para oxidar completamente la barra, se procedió a graficar los datos, cuyo comportamiento se muestra en la Figura 16.

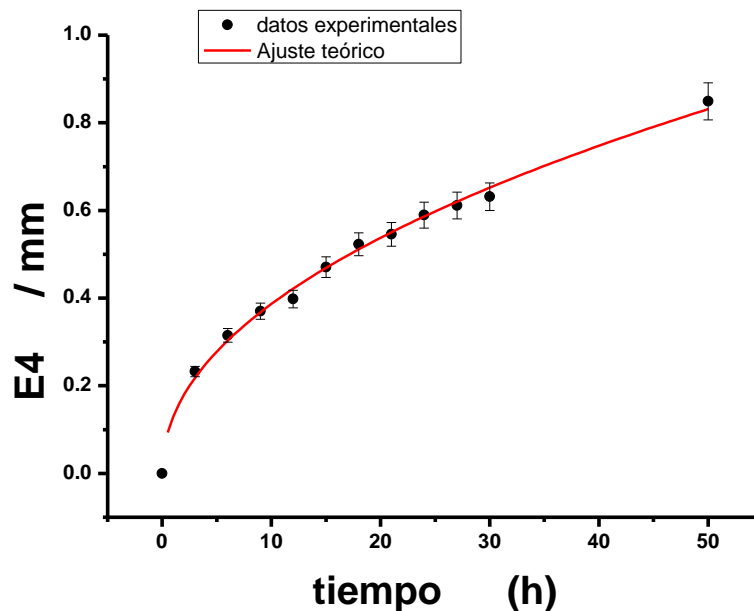


Figura 16. Crecimiento del espesor de óxido de cobre (Cu_xO) con respecto al tiempo de oxidación. Los puntos representan los valores experimentales, mientras que la línea roja muestra el ajuste a una ley cuadrática, ecuación (8): $\varepsilon(t) = C \sqrt{t}$.

El cálculo del tiempo requerido para oxidar una barra de 3 mm de grosor de cobre metálico, se determinó al ajustar los datos experimentales de acuerdo a la ecuación (8), descrita en el capítulo 2. Para ello se utilizó el Software Originlab 8.0, obteniéndose el valor de la constante.

$$C = 0.120$$

Con este valor, al sustituirlo en la ecuación (8), el tiempo requerido para oxidar la barra de 3 mm de grosor resultó de:

$$t = 157 \text{ h.}$$

Este resultado muestra la posibilidad de obtener la oxidación completa en la muestra.

Sin embargo, previo a este cálculo se realizó la oxidación de una barra de cobre por un tiempo de 120 horas, esto debido a que anteriormente se había realizado un cálculo con algunos errores que nos originaba precisamente este tiempo para la oxidación completa de la muestra. A pesar de que no se oxidó durante las 154 horas, se comprobó que la muestra se oxidó completamente a las 120 horas, lo cual discrepa de los cálculos estimados, por lo que es posible que la oxidación para una barra lo suficientemente gruesa, no se realice mediante un proceso asociado con los postulados de la primera ley de Fick. Sin embargo, fue de utilidad para determinar si la oxidación podría realizarse completamente.

No obstante, que el material de partida se pudo oxidar completamente. La espectroscopía Raman mostró que sobre la superficie de la muestra, el material presenta la fase de óxido cúprico, sin rastros de la formación de óxido cuproso. Sin embargo, en el interior se observó tanto la presencia de óxido cuproso como óxido cúprico. Este resultado llamó la atención y se planteó la posibilidad de saber que pasaba con la formación de la fase de óxido cúprico en todo el volumen de la muestra. Es por ello que se propuso realizar un experimento con láminas delgadas de 500 micras de espesor, que permitieran estudiar la formación completa de la fase de óxido cúprico en el interior de la muestra. Sin embargo, el realizar un estudio completo de la cristalización de óxido cúprico a la temperatura de 1000°C , en condiciones de laboratorio, ya no fue posible por circunstancias fuera de alcance, dado que se requieren tiempos de cristalización grandes, por ejemplo, mayores a 200 horas para el caso del óxido cuproso [96]. Los resultados parciales se muestran en el Apéndice 1.

5.3 Estudio de la formación de óxido cúprico en el espesor de la muestra

5.3.1 Formación de óxido cúprico a 120 y 841 horas de oxidación

En el siguiente experimento, se oxidaron, un disco de cobre a 120 horas y una barra de cobre a un tiempo arbitrario de 841 horas. Los estudios de Espectroscopía Raman y Microscopía Electrónica de Barrido se muestran a continuación. Cabe señalar que por razones mayores los estudios por Difracción de Rayos X no fue posible realizarlos. Sin embargo, los estudios mencionados dan evidencia de que la fase cristalina obtenida brinda una buena formación de los cristales de óxido cúprico.

5.3.2 Espectroscopía Raman de muestras oxidadas a 120 y 841 horas

Las medidas de espectroscopía Raman fueron realizadas utilizando un láser ($\lambda = 532 \text{ nm}$) para inducir la dispersión, utilizando una potencia láser máxima del 10 por ciento.

El haz de luz del láser se enfocó utilizando una lente de 100x, que también sirve para recoger la luz dispersada. Se empleó una rejilla de 600 líneas / mm; se promediaron 100 adquisiciones con un tiempo de exposición de 5 seg cada una. Los espectros Raman sobre la cara plana de las barras tratadas a 120 h y 841h, se muestran en la Figura 17.

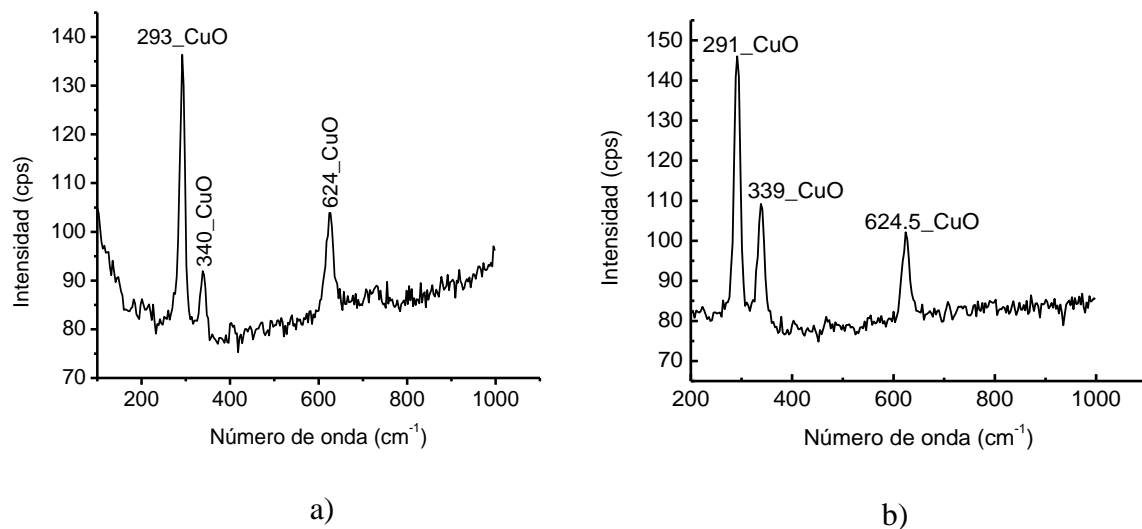


Figura 17. Espectros Raman de muestras oxidadas a tiempo largos. a) 120 horas, b) 841 horas.

Como se nota, los espectros Raman tomados en la superficie de la cara superior de las muestras de 120 y 841 horas tienen una muy buena definición en comparación a los espectros de las muestras tratadas a un tiempo de 24 horas, esto nos indica una muy buena cristalinidad de la muestra, dando la posibilidad de la formación de cristales bien definidos de óxido cúprico. Se puede observar en estos espectros, Figura 17, tres modos Raman principales. Sin embargo, la posición y la intensidad no son las mismas a lo largo del espectro, estas diferencias son debidas al tiempo de oxidación. Tanto las bandas Raman de la Figura 17 a) ubicadas a 293, 340 y 624 cm⁻¹, como las bandas de la Figura 17 b), ubicadas a 291, 339 y 624.5 cm⁻¹, corresponden a la fase del óxido cúprico [88-90].

Comenzando por la oxidación a 841 horas. Nuevamente, debido a razones mayores, solo se realizó un estudio Raman de la muestra tratada, las mediciones se realizaron en diferentes puntos equidistantes de la sección transversal, abarcando todo el espesor de la misma; los resultados se muestran en la Figura 18.

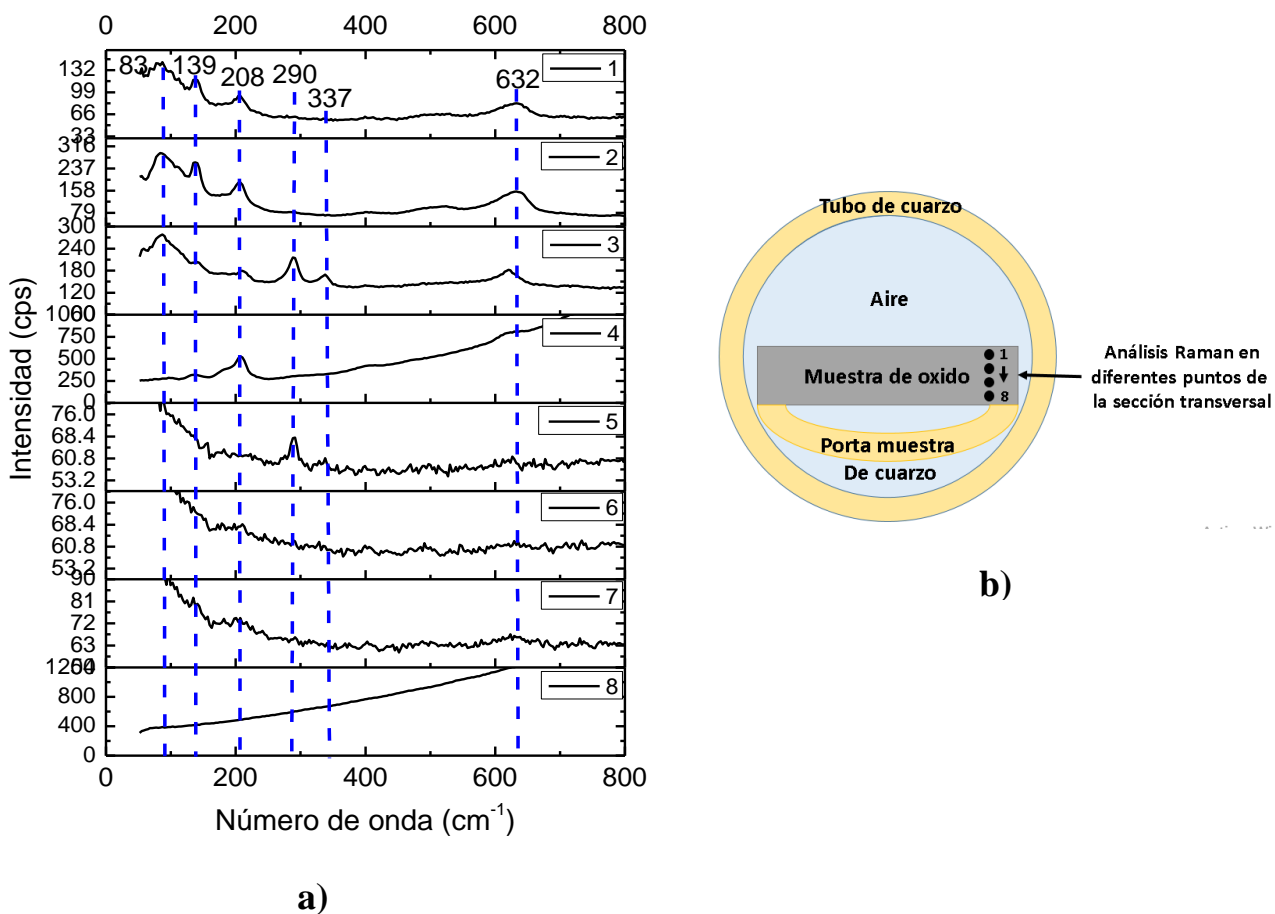


Figura 18. a) Análisis por Espectroscopía Raman en 8 puntos del espesor de la barra de óxido de cobre, oxidada a 841 h, b) Diagrama esquemático de la colocación de la muestra durante la oxidación. El análisis Raman en los diferentes puntos de la misma se realizó acorde a los puntos indicados en este diagrama.

En este caso, el tiempo de oxidación de la barra de cobre se incrementó a 841 horas a la misma temperatura, obteniéndose los espectros mostrados en la Figura 18 a), en donde se observan bandas Raman a 83, 139 y 208 cm^{-1} , correspondientes al Cu_2O [91-92]. Así como también se tienen bandas Raman a 290, 337 y 632 cm^{-1} , las cuales coinciden con los modos Raman activos de CuO [88-90]. De igual forma podemos ver que del punto 6 al punto 8 los espectros Raman no se definen muy bien, esto probablemente sea debido a que es la parte de la muestra que está pegada al tubo de cuarzo por lo que tiene un menor contacto con el aire además de la posibilidad de un gradiente de temperatura, estos dos factores pueden influir en la formación de los óxidos. Caso contrario con la otra parte de la muestra que no tiene contacto con el tubo de cuarzo, donde las bandas Raman asociadas a los óxido cuproso y óxido cúprico se definen muy bien, este mismo comportamiento se muestra en las láminas oxidadas, como se mostrará más adelante.

De acuerdo con los análisis Raman, se observa que en la oxidación de una muestra de cobre de 3 mm de grosor por un tiempo largo (mayor a 800 horas), no se obtiene únicamente la fase de óxido cúprico, observándose una combinación de fases de Cu_2O y CuO . Pudiendo resaltar que la superficie en contacto durante la oxidación influye sobre la oxidación de la muestra.

En el siguiente caso, el análisis Raman se realizó en 9 diferentes puntos de la sección transversal del disco oxidado, obtenido al oxidar un disco de cobre de 500 micras de espesor por un tiempo de 120 horas, ver Figura 19.

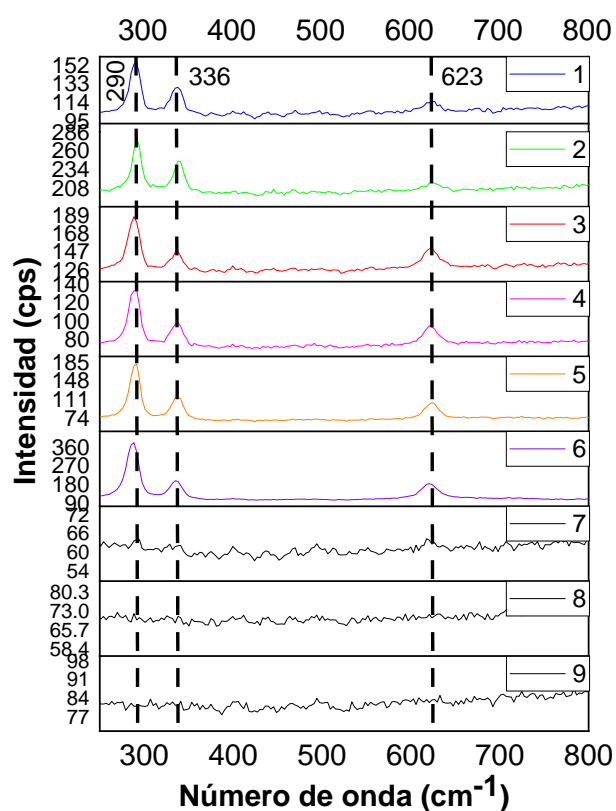


Figura 19. Análisis por espectroscopía Raman en 9 puntos del espesor del disco de óxido de cobre, oxidado por 120 h.

Este análisis Raman de la sección transversal se realizó en la misma manera que en el caso anterior. Se observa que los espectros Raman de los puntos 7, 8 y 9 cercanos a la orilla de la muestra que queda en contacto con el soporte (porta muestra), tienen un comportamiento diferente a los espectros Raman obtenidos en los puntos que quedan en contacto solamente con el aire dentro del horno (Figura 18b). En la región más interna de la muestra, esto es del punto 2 al 7, se observan tres 3 bandas Raman ubicadas en 290, 336 y 623 cm^{-1} , las cuales

corresponden a la fase del óxido cúprico [88-90]. Por lo que se puede asumir que la oxidación fue homogénea en todo el volumen el disco.

5.3.3 Crecimiento de tamaño de granos con el tiempo

Las láminas y barras utilizadas son muestras comerciales policristalinas, por lo que es de esperarse que sus óxidos también lo sean. A las 120 horas de oxidación tienen una microestructura característica equiaxial. En donde los granos tienen ejes aproximadamente del mismo tamaño, ver Figura 5, en la referencia [97]. Durante los procesos de recocido de una muestra oxidada, los granos tienden a crecer y generalmente el crecimiento ocurre a tiempos mayores a 200 horas de oxidación. Por esa razón, la gráfica mostrada en el Apéndice 1, muestra cambios significativos a las 120 horas.

El crecimiento de los granos durante el recocido de óxido cúprico a 120 y 841 horas se muestra en la Figura 20.

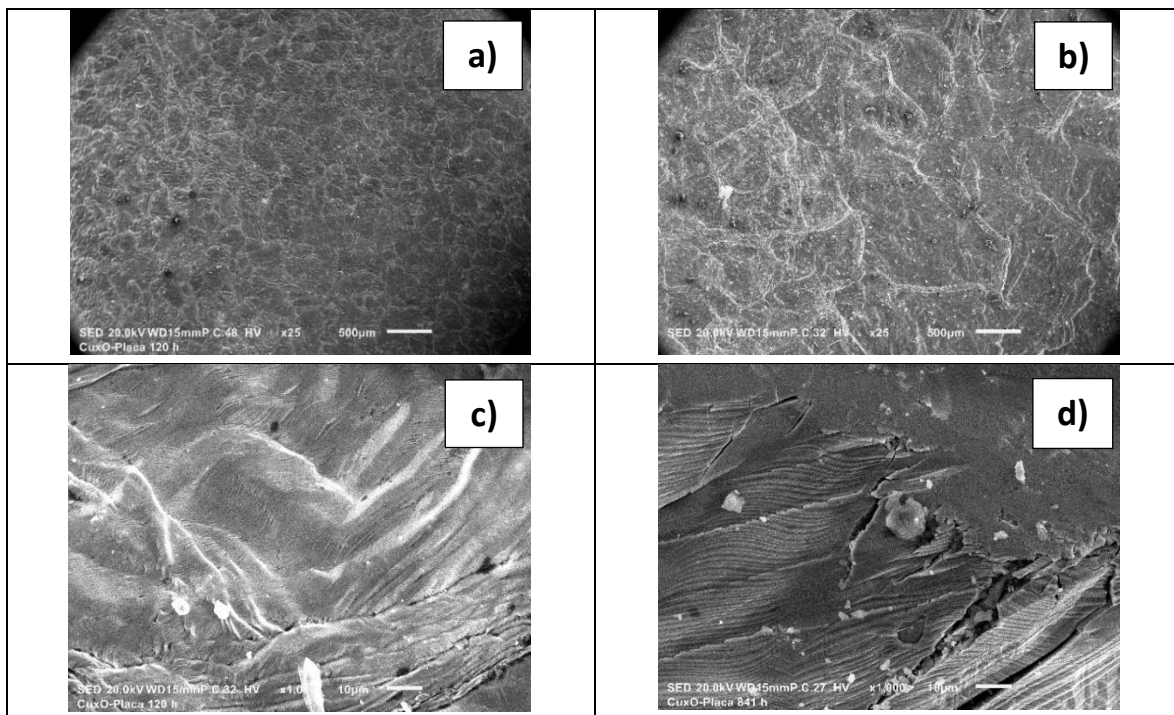


Figura 20. Crecimiento de los granos durante el recocido de óxido cúprico a 120 y 841 horas, a y c) corresponden a la muestra oxidada por 120 horas, b y d) a la muestra oxidada a 841 horas.

Se puede notar que en el caso del recocido a 120 horas la estructura policristalina se mantiene equiaxial. En donde los granos alargados característicos del cobre se perdieron, conservándose la forma de granos más circulares, con microcristales de un tamaño promedio, del orden de 200 micras. Sin embargo, en la muestra recocida a 841 horas, el tamaño de los

cristales cambia radicalmente en comparación con los recocidos a 120 horas. Se observa también que en las fronteras de grano, imágenes c) y d) de la Figura 20, se tienen diferencias. A 841 horas se puede observar la formación de grietas en las fronteras de grano, con la formación y acumulación de microcristales [97, 98], lo cual es característico del óxido de cobre con el incremento de la temperatura.

5.4 Evaluación de formación de capas por pulverización catódica a partir de disco oxidado

5.4.1 Oxidación de disco de cobre

De acuerdo a los resultados obtenidos anteriormente se decidió obtener discos de óxido de cobre a 1000 °C por 24 h, a partir de láminas de 500 micras de espesor. El disco de óxido de cobre obtenido a las condiciones expuestas se muestra en la Figura 21.

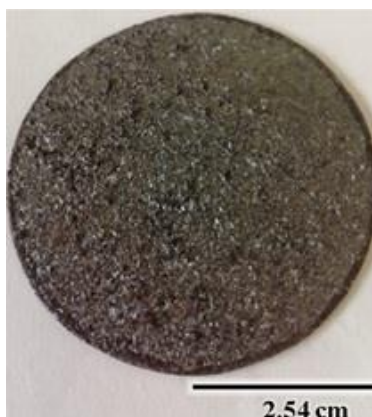


Figura 21. Disco de óxido de cobre de 2" x 0.9 mm de espesor.

Este mostró una apariencia gris oscura, característica de la fase de óxido cúprico, mostrando una superficie rugosa. El disco se analizó por espectroscopía Raman y por Difracción de Rayos X, dichos análisis se ven a continuación en las siguientes secciones.

5.4.2. Análisis por Difracción de Rayos X de disco oxidado a 1000 °C por 24 horas

El Difractograma de Rayos X del disco de óxido de cobre fabricado a las condiciones mencionadas, en atmósfera ambiente, se muestra en la Figura 22.

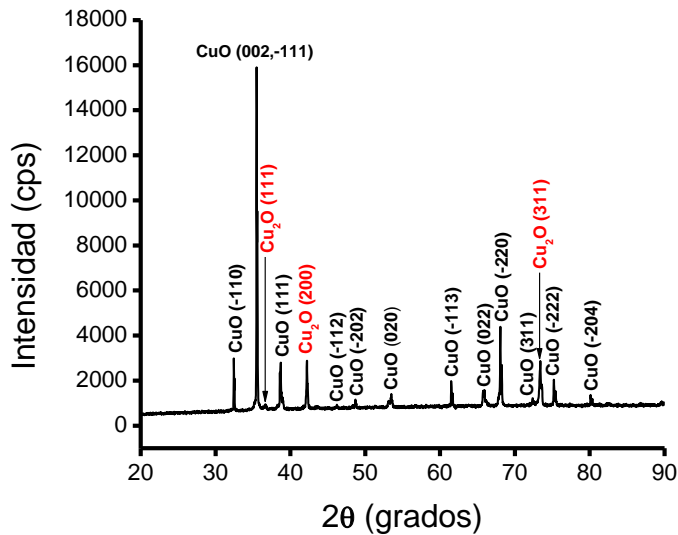


Figura 22. Difractograma de un disco de óxido de cobre, formado por oxidación térmica a 1000 °C por 24 h en atmosfera de ambiente.

Se observan 15 picos en el Difractograma de Rayos X, lo cual indica una estructura policristalina. 12 de estos picos de difracción, en $2\theta = 32.51, 35.59, 38.76, 46.24, 48.66, 53.36, 61.53, 65.85, 68.16, 72.40, 75.26$ y 80.18

°, que coinciden con los planos (-110), (002), (111), (-112) (-202), (020), (-113), (022), (-220), (311), (-222) y (-204), respectivamente de CuO, en relación con la tarjeta PDF 00-045-0937. También se tienen 3 picos en $2\theta = 36.65, 42.18$ y 73.43 °, correspondientes a los planos (111), (200) y (311), respectivamente de Cu₂O, de acuerdo con la tarjeta PDF 00-005-0667. No hay picos correspondientes al metal de cobre. Por lo tanto, la estructura del disco está compuesta por una mezcla de fases cristalinas de CuO y Cu₂O.

Por otra parte, varias muestras se pulverizaron tanto por lijado con lijas de carburo de silicio, como por molienda en mortero de ágata, cabe mencionar que el polvo de óxido fue analizado por Difracción de rayos X y por espectroscopía Raman. Sin embargo, por espectroscopía Raman no se observaron señales características asociadas a algunos de los óxidos. La razón por la cual los polvos obtenidos a partir de láminas oxidadas no mostraron señal Raman se quedó en duda. Sin embargo, un dato interesante es que en la sección transversal del disco de óxido de cobre, si se observaron señales Raman características de los óxidos de cobre. Por lo que posiblemente el lijado y el pulverizado en mortero, inducen cambios en el óxido que imposibilitan su observación por espectroscopía Raman. No obstante, por Difracción de Rayos X si fue posible distinguir las fases de óxido formado.

El patrón de Difracción de Rayos X del polvo de óxido de cobre, obtenido de la pulverización de láminas de oxidadas a 1000 °C por 24 horas a temperatura ambiente, se muestra en la Figura 23.

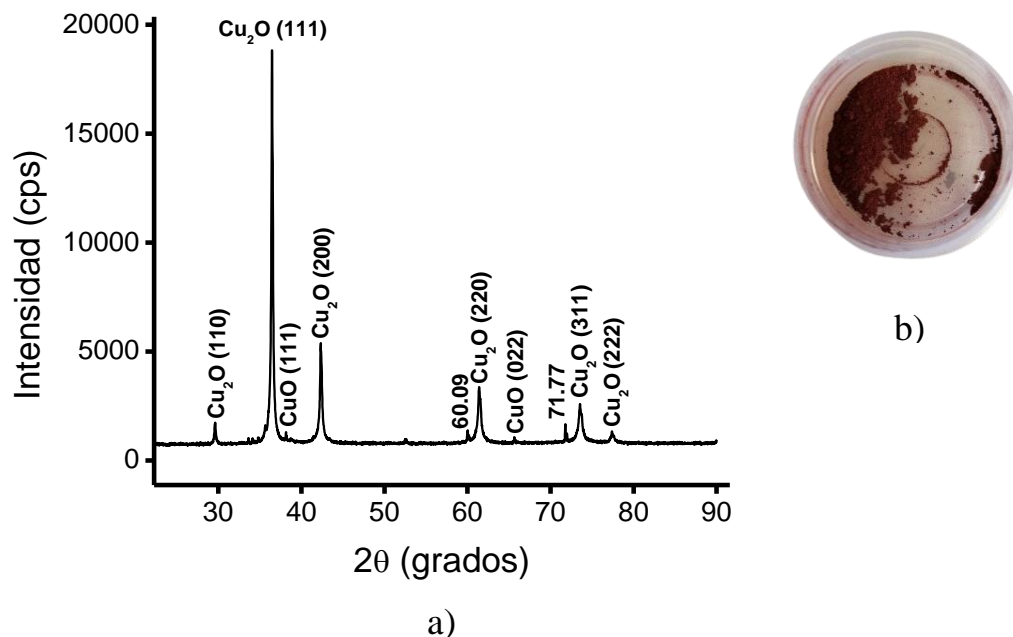


Figura 23. a) Difractograma característico del polvo de óxido de cobre obtenido a 1000°C por 24 h, b) apariencia física del polvo de óxido de cobre.

El difractograma de Rayos X del polvo rojizo obtenido del lijado de discos y láminas de cobre oxidadas en las condiciones mencionadas anteriormente, presenta una muestra policristalina con nueve picos de difracción. Se tienen seis picos en $2\theta = 29.60, 36.46, 42.33, 61.39, 73.54, 77.39^\circ$, los cuales corresponden a los planos (110), (111), (200), (220), (311), (222) respectivamente de la tarjeta Cu_2O (PDF 00-005-0667). También se muestran dos picos en $2\theta = 38.145$ y 65.64 relacionados con los planos (111) y (022) respectivamente, de la tarjeta CuO (PDF-00-045-0937). Cabe mencionar que hay dos difracciones, una en $2\theta = 60.09$ y la otra en $2\theta = 71.77^\circ$ que no fueron identificados. De acuerdo con lo anterior, el material contiene una mezcla de fases de óxidos de cobre ($\text{Cu}_2\text{O}/\text{CuO}$) y posiblemente debido a la intensidad de los picos asociados a la fase del Cu_2O , se tenga mayoritariamente esta fase.

5.4.3. Análisis por espectroscopía Raman de disco oxidado a 1000°C por 24 horas

Dado que la espectroscopía Raman da la posibilidad de estudiar las características estructurales en un área localizada de unas cuantas micras. Esta técnica se utilizó para estudiar la composición tanto de la superficie como del interior de las muestras. Las bandas Raman para los óxidos de cobre I y II, se muestran en la Tabla 7, sección 3.4.

Las diferentes zonas del disco se observan en la Figura 24 a) y los espectros Raman en diferentes puntos del mismo, se muestran en la Figura 24 b).

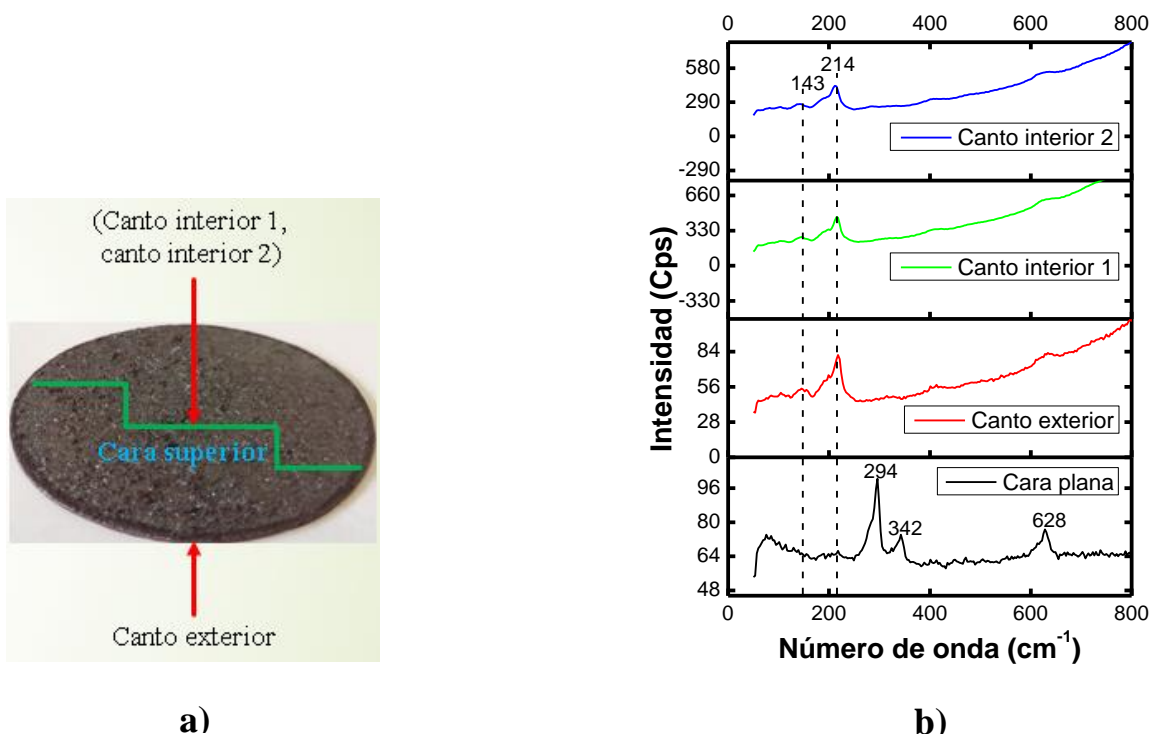


Figura 24. a) zonas del disco de óxido de cobre, b) Espectros Raman del disco oxidado a 1000°C por 24 h, tomados en: la cara plana y en tres diferentes puntos; canto exterior y dos puntos de la sección transversal interna del disco.

Las mediciones Raman se realizaron en 4 diferentes zonas del disco de óxido de cobre: en ambas caras planas de la muestra, en la sección transversal interna de la muestra (canto interior 1, canto interior 2), y también en el canto exterior del disco, como se muestra en la Figura 24 a).

El espectro Raman de la cara plana, se muestra en la Figura 24 b). En esta se observan 3 vibraciones Raman situadas en 294, 342 y 628 cm^{-1} . De acuerdo con la Tabla 7 [88-90], se tienen identificados para el óxido cúprico tres modos vibracionales Raman. El primero situado en 293-303 cm^{-1} , el segundo se sitúa en 341-350 cm^{-1} y el tercero en el intervalo 627-636 cm^{-1} . No obstante que en la Difracción de Rayos X se observa la presencia tanto del óxido cúprico como del óxido cuproso. Por Espectroscopía Raman se observa solo las vibraciones mencionadas que se pueden asignar a la fase del óxido cúprico

El canto interior 1 se obtiene cuando se parte (cliva) la muestra y el canto interior 2 una vez que se lija una parte de la muestra clivada, Figura 24 a). En estos puntos se observan adicionalmente 2 bandas Raman centradas en 214 y 143 cm^{-1} , la banda de 214 cm^{-1} tiene un corrimiento de 1 cm^{-1} respecto a la banda de 215 y la de 143 un corrimiento de 5 cm^{-1} , las

cuales corresponden al modo Cu₂O [91-92], mostradas en la Tabla 7. Las vibraciones Raman correspondientes al CuO se siguen observando, no obstante, su intensidad es mucho menor que las asociadas a la fase del Cu₂O.

De acuerdo a la espectroscopía Raman y a lo observado por Rayos X. El disco de óxido de cobre está compuesto en el espesor principalmente de Cu₂O y una capa cristalina superficial de CuO. La profundidad de penetración de la radiación electromagnética en un material conductivo se puede calcular por la ecuación (11) [99].

$$\delta = \sqrt{\frac{1}{\pi f \mu \sigma}} \quad (12)$$

En donde f, μ y σ , son la frecuencia, la permitividad y la conductividad del medio respectivamente. Utilizando los datos para el óxido cúprico, se tiene que el grosor de la capa analizada por los Rayos X a la longitud de onda de 1.54 Å, es alrededor de 1.4259 micras y por Raman a la longitud de onda de 532 nm, da un valor de 83.7791 micras, que correspondería al grosor de óxido cúprico detectado por Raman.

5.4.4 DISCUSIÓN DE LA OXIDACIÓN DE LÁMINAS Y BARRAS DE COBRE

De acuerdo a secciones anteriores, en este proyecto se trabajó en la oxidación del cobre en sus distintas modalidades: en lámina, en disco y en placa de cobre. La oxidación de todas las muestras se realizó a 1000 °C. Esta temperatura se eligió debido a que previamente se reportó en la literatura [11] que en láminas de cobre de 0.5 mm, oxidadas a esta temperatura, se forma la fase de óxido cúprico.

Las muestras oxidadas a esta temperatura mostraron una apariencia grisácea oscura característica del óxido cúprico (Figuras 14 y 21). Las láminas oxidadas presentaron fragilidad en comparación con las barras oxidadas. Dependiendo del tiempo de oxidación y del tamaño de la muestra, se observaron diferencias en la estructura cristalina de los óxidos formados tanto en la superficie como en el interior de la misma.

En cuanto a las láminas oxidadas a 24 horas, se obtuvo únicamente la fase de óxido cúprico en la superficie, mientras que en su interior se observó una mezcla de fases de CuO y Cu₂O. El disco tanto en la superficie como en su interior mostro una mezcla de fases. Se esperaba que los dos tipos de muestras (láminas de 1x1 cm y discos de 2 pulgadas de diámetro), mostraran solo la fase de óxido cúprico en la superficie. Sin embargo, en el disco se observó la presencia de las dos fases de óxido comentadas. Esta diferencia puede deberse a que los hornos en los que se realizó la oxidación son diferentes. La diferencia consiste en el tamaño del horno y esto puede influir en la cantidad de oxígeno en la que se realiza la oxidación. Por otra parte también es posible que se deba al tamaño de la muestra. Cabe mencionar que a las condiciones de oxidación sobre las cuales se basó el trabajo, nos permitió la oxidación

completa de las láminas pero no la formación de una sola fase en toda la muestra, esto se comprobó mediante análisis Raman donde se encontró que en el interior de la muestra oxidada hay aún una mezcla de fases de $\text{CuO}/\text{Cu}_2\text{O}$. En muchos metales que presentan diferentes fases de óxido, obtener una sola fase por oxidación térmica es una tarea complicada, debido a que la difusividad de oxígeno depende de la temperatura y por otra parte los valores del coeficiente de difusión son tan próximos que es difícil obtener una sola fase [48-54]. Debido a que el transporte de oxígeno a través del metal, y la disolución del oxígeno en la capa de óxido formado no se define por un proceso específico, dando lugar a la formación de diferentes fases [53]. Es por ello que la formación de una sola fase de óxido por oxidación térmica se realiza a una temperatura específica. En la literatura se reporta que la obtención de óxido cuproso a partir de láminas de cobre oxidadas térmicamente, se realiza en dos etapas [96]. La primera consiste en oxidar toda la muestra a la temperatura de formación del óxido cuproso y posteriormente dar un tratamiento térmico a la temperatura de formación del óxido cuproso. Este segundo tratamiento se realiza por tiempos mayores de 100 horas. Con base en esto, se propuso estudiar la formación de óxido cúprico por oxidación térmica utilizando tiempos de oxidación mayores a 100 horas.

Para ello se oxidó un disco de cobre con las dimensiones mencionadas a $1000\text{ }^\circ\text{C}$ por 120 horas. La espectroscopía Raman mostró la formación de óxido cúprico en el interior de la muestra (Figura 19). Sin embargo, al analizar el interior del disco de óxido por espectroscopía Raman se observaron algunas diferencias. Los espectros Raman cercanos a la parte media de la sección transversal corresponden a la fase del óxido cúprico. No obstante, los espectros Raman muestran diferencia cuando se analizan en un punto cercano a la orilla de la muestra que queda en contacto con el aire y en un punto cercano a la orilla de la misma que queda en contacto con el porta muestra (Figura 18 b), hecho que se observó también al oxidar las barras. En los espectros Raman de la sección transversal cercanos a la superficie que quedo en contacto con el porta muestras, no se define muy bien la fase del óxido cúprico. Mientras que los espectros Raman cercanos a la superficie que queda en contacto con el aire, definen bien la fase del óxido cúprico. Lo que indica que la superficie de contacto con la muestra puede influir en la formación del óxido deseado. Cabe mencionar, que estos óxidos fueron difíciles de manipular debido a que se rompían con facilidad, es por ello que se propuso oxidar muestras de cobre con un grosor mayor.

La oxidación de las barras fue diferente a la oxidación de las láminas. Para oxidar completamente las barras se requieren tiempos mayores a 100 horas y para obtener la fase del óxido cúprico en toda la muestra se requieren tiempos mucho más grandes de 800 horas, sin embargo, este tiempo no fue determinado. En la Figura 14, se observa que a 50 horas de oxidación se sigue observando una cantidad importante de cobre. Es por ello que para determinar el tiempo requerido de oxidación de toda la muestra, se realizó un experimento donde se midió el espesor del óxido formado en un intervalo de 3 a 50 horas. Se oxidaron diferentes muestras por tiempos de 3 horas acumulativas hasta las 50 horas. Los datos del grosor de la capa de óxido contra el tiempo, se ajustan a una función cuadrática, por lo que la oxidación térmica del cobre en aire a $1000\text{ }^\circ\text{C}$ se realiza de acuerdo a la ley de difusión de Fick. Determinando de esta manera que el tiempo de oxidación del espesor de las barras es de 157 horas.

Partiendo del hecho de que el oxidar completamente una muestra de cobre, no nos garantiza la obtención de una sola fase en toda la muestra, como el caso anterior del disco. Buscando

obtener solo óxido cúprico, que es la fase de interés, se oxidó una placa de cobre durante 841 horas, lo cual dio como resultado la obtención de CuO en la superficie, pero una mezcla de CuO/Cu₂O en el interior, que se pudo comprobar con DRX y espectroscopía Raman respectivamente. Cabe mencionar que el tiempo de 841 horas se empleó en relación al tiempo requerido de 120 horas para oxidar completamente a óxido cúprico una muestra de 0.5 mm de espesor. No obstante, se obtuvo una mezcla de fases en el interior de la muestra.

La formación de óxidos de cobre por oxidación térmica depende de varios factores, el tamaño de la muestra, la temperatura, el tiempo y el equipo utilizado. Sin embargo, para muestras de 0.5 mm de grosor si es posible obtener la formación de óxido cúprico en toda la muestra. Es por ello, que se planteó la posibilidad de utilizar los óxidos formados por oxidación térmica, como blancos para la formación de películas por pulverización catódica, lo que se evaluó utilizando un disco oxidado de 2 pulgadas de diámetro. La formación de películas fue posible.

En la siguiente sección se muestran los resultados previos de la obtención de películas de óxido de cobre por pulverización catódica.

5.5 Evaluación de la formación de películas delgadas por pulverización catódica a partir del disco oxidado

5.5.1 Deposito de películas

Partiendo del disco oxidado obtenido en la sección anterior para la formación de las películas por pulverización catódica, se utilizó un sistema de pulverización catódica no reactivo asistido por magnetron RF. Este equipo se encuentra en el Instituto de Ciencia Aplicada y Tecnología (ICAT-UNAM). Este sistema se muestra en la Figura 25 a).

Las películas obtenidas resultaron ser translucidas como se puede observar en la fotografía de la Figura 25 b). El espesor de estas películas se muestra en la Tabla 12.

Tabla 12. Listado de películas obtenidas por pulverización catódica a partir de muestra oxidada. El grosor se midió con un perfilómetro Sloan Dektak IIA, ubicado en el mismo Instituto de Investigación.

Tiempo (s)	Grosor (nm)
600	250
950	311
1300	370

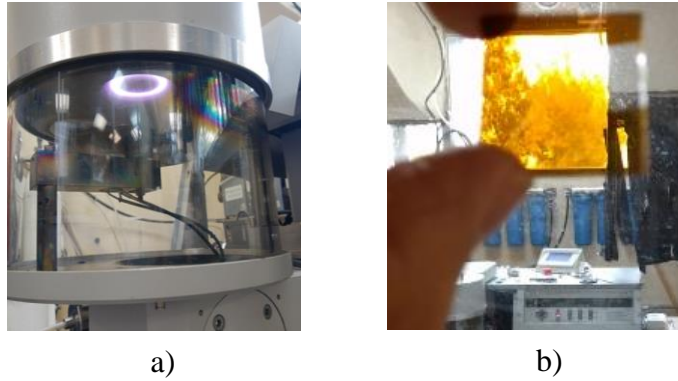


Figura 25. a) Equipo de pulverización catódica, b) Película obtenida mediante la técnica de pulverización catódica.

La película más gruesa se caracterizó mediante Difracción de Rayos X, Espectroscopía Raman, Microscopía Electrónica de Barrido y Espectroscopía de Ultravioleta-visible.

5.5.2. Análisis de películas por Difracción de Rayos X

El DRX de la película delgada de óxido de cobre obtenida por pulverización catódica se muestra en la Figura 26.

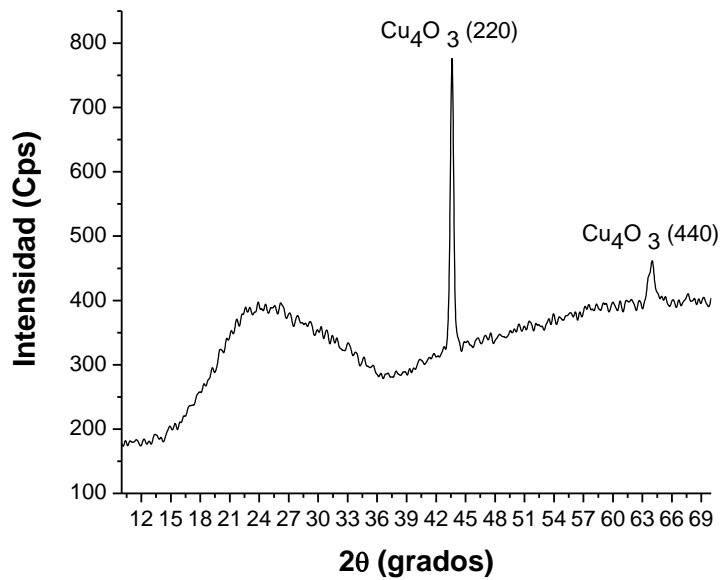


Figura 26. Difractograma de una película de óxido de cobre de 370 nm de espesor, obtenida mediante pulverización catódica.

Solo hay dos picos en $2\theta = 43.62$ y 63.98° que corresponden a los planos (220) y (400), respectivamente, de la fase de paramelaconita (Cu_4O_3) correspondiente a los óxidos de cobre (PDF 00-033-0480) [84]. El FWHM del pico (220) es menor que el del pico (400). Esto indica que el tamaño medio de los cristales de los granos orientados a lo largo del plano (220) es mayor que el de los granos orientados a lo largo del plano (400). Además, dado que la intensidad del pico (220) es aproximadamente seis veces mayor que la del (400), la película delgada de Cu_4O_3 exhibe una orientación preferencial a lo largo del plano (220). La banda ancha de $2\theta = 14^\circ$ a $2\theta = 37^\circ$ es la banda amorfa característica del sustrato de vidrio [100-101]. Se compararon los resultados obtenidos con los reportados en la literatura para la estructura cristalina del óxido de cobre (Cu_4O_3), los cuales se muestran en la Tabla 13.

Tabla 13. Comparación de picos DRX de paramelaconita con los reportados en la literatura.

Datos experimentales		Tarjeta (00-033-0480) de Cu_4O_3		Nanopartículas Cu_4O_3 [102]		Nanopartículas Cu_4O_3 [103]	
2θ ($^\circ$)	hkl	2θ ($^\circ$)	hkl	2θ ($^\circ$)	hkl	2θ ($^\circ$)	hkl
43.62	(220)	43.827	(220)	43.82	(220)	43.80	(220)
63.98	(400)	63.726	(400)	63.72	(400)	---	---

No obstante, que la fase buscada en la película es la de óxido cúprico, y la fase obtenida fue la de paramelaconita, se pudo comprobar que la obtención de películas delgadas de óxido de cobre es posible a partir de un material sintetizado en el laboratorio. Por lo que se requiere realizar un estudio sistemático, para establecer las condiciones adecuadas tanto de la oxidación de los blancos como de la síntesis por pulverización catódica que permitan obtener películas con la fase de óxido de cobre deseada.

5.5.3 Espectroscopía Raman de películas de óxido de cobre

Los espectros Raman, en tres diferentes puntos de la película se muestran en la Figura 27.

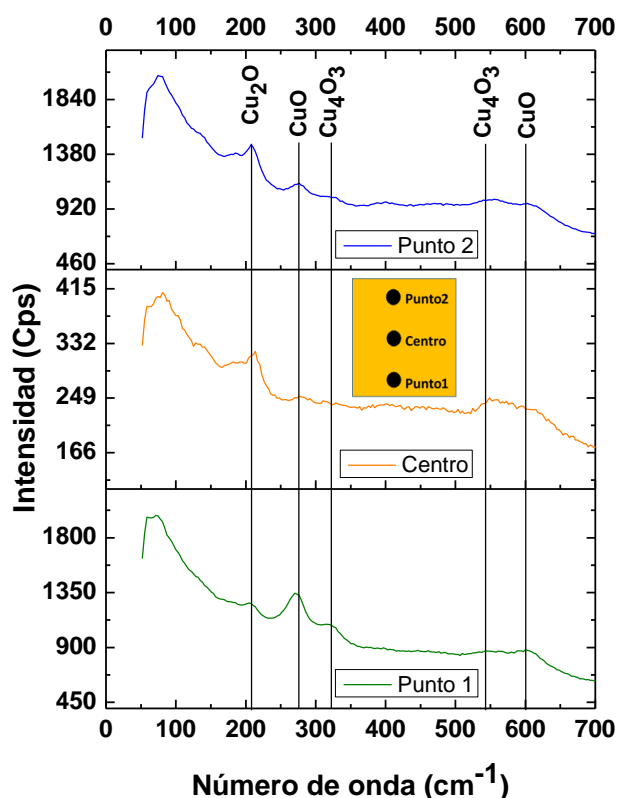


Figura 27. Espectros Raman de la película de 370 nm de espesor en tres diferentes puntos.

El pico de 213 cm^{-1} corresponde al modo Cu_2O [91-92]. Los picos alrededor de 272 y 603 cm^{-1} corresponden al CuO [88-90]. Mientras que las señales Raman en 323 y 545 cm^{-1} corresponden al Cu_4O_3 [87]. Los resultados de DRX mostraron un patrón que exhibía solo picos de Cu_4O_3 , y las mediciones Raman sugieren que hay una mezcla de fases de CuO , Cu_2O y Cu_4O_3 . Sin embargo, no se observan todas las señales asociadas a la fase de óxido cúprico y óxido cuproso, como se observa en la Tabla 7. Este puede deberse a una baja concentración de las fases de óxido cúprico y cuproso, por lo que se requeriría hacer un estudio sistemático y más profundo de la composición por alguna otra técnica que nos dé información precisa tanto del óxido cúprico como del óxido cuproso.

5.5.4 Espectroscopía UV-vis de películas de óxido de cobre

Las películas se analizaron por espectroscopía UV-vis, el espectro para la película de 370 nm de espesor se muestra en la Figura 28 a). La línea roja en esta figura corresponde al espectro de transmitancia del vidrio y la línea negra corresponde a la película. Se pueden notar diferentes regiones; entre 1100 y 850 nm se observa una disminución de la transmitancia del 24%. En la región entre 850 y 250 nm se observan dos regiones de absorción que son características de la paramelaconita [104]. Cabe destacar que estas dos regiones de absorción no se observan en los espectros de los otros dos óxidos de cobre [105,106]. Para el caso del óxido cúprico y el óxido cuproso la disminución de la transmitancia ocurre entre 600 y 700 nm y decrece continuamente con la disminución de la longitud de onda hasta llegar a cero y se asocia a la absorción por la densidad electrónica [105]. De acuerdo con la información en la literatura, la absorción alrededor de 600 nm puede deberse tanto a factores relacionados con la estructura electrónica de la paramelaconita [106], así como también al tamaño de cristal, dispersión en las fronteras de partículas, rugosidad, entre otros factores, como ocurre en cristales de óxido cúprico [106]. Para nanoestructuras depositadas esta banda prohibida indirecta puede variar entre 1.3 hasta 1.7 eV [106, 107]. Para el material depositado, la determinación del ancho de banda prohibida se podría realizar a través del coeficiente de absorción, por el método de Tauc [108]. Sin embargo, una de las restricciones en el método de Tauc, es que el material no presente transiciones en niveles intermedios de la banda de energía prohibida. Por lo que formalmente no aplicaría para determinar el ancho de banda prohibida para la Cu_4O_3 , dado que este presenta transiciones interbanda [106]. Por lo que el estudio de la banda prohibida se tiene que realizar con métodos apropiados. No obstante a esto, un cálculo aproximado del ancho de banda prohibida se realizó por el método de Tauc dando un valor para el ancho de banda prohibida de 1.17 eV, ver Figura 28 b), que es un valor menor al reportado en la literatura.

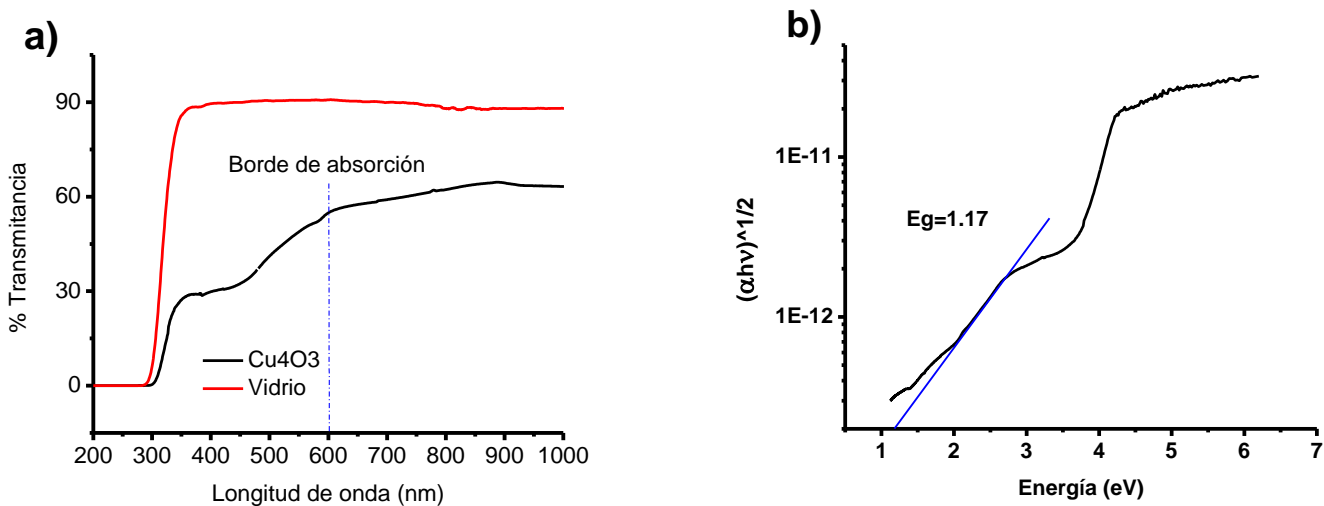


Figura 28. a) Espectro de transmitancia UV - vis de la película de paramelaconita. b) Determinación aproximada del band gap por el método de Tauc.

De acuerdo a los resultados obtenidos, se concluye que mediante la oxidación térmica es posible obtener blancos de óxido de cobre, que pueden ser de utilidad para la obtención de películas mediante pulverización catódica. En particular se obtuvo una fase diferente a la planeada, la paramelaconita. Por lo que se requiere hacer un estudio detallado de las condiciones de depósito por pulverización catódica para determinar si con los blancos de óxido de cobre obtenidos, se pueden obtener diferentes tipos de óxidos de cobre. Y de esta manera determinar si los blancos de óxido de cobre permiten la obtención del óxido de cobre deseado.

La paramelaconita como óxido de cobre, junto con el óxido cúprico suelen utilizarse hoy en día en la industria eléctrica (pilas secas y electrodos), en la industria del vidrio y cerámica (pigmento y colorante), Reactivos analíticos (Desulfurante de gases de petróleo y aceite) Químicos básicos (Fungicida y microbicida) etc. [109]. Por lo que las películas de paramelaconita obtenidas en este trabajo pueden ser de utilidad para aplicaciones de optoelectrónica, para lo cual se requiere determinar si las películas de paramelaconita son semiconductores de banda directa e indirecta.

Por otra parte, se puede notar que las películas obtenidas tienen un band gap de 1.17 eV, por lo que también podrían ser utilizadas en la electrónica de estado sólido o en celdas solares. A pesar, que por Difracción de Rayos X se observa únicamente la fase de paramelaconita, por espectroscopía Raman se requiere hacer un estudio detallado debido a que el vidrio presenta señales Raman entre 200 y 1200 cm^{-1} , además se tendría que definir cuál es la longitud de onda y la potencia utilizada que permitan analizar correctamente las películas obtenidas por pulverización catódica.

Capítulo 6

Conclusiones

CONCLUSIÓN DEL PROYECTO

El tema de la oxidación térmica de metales, particularmente el de cobre se ha estudiado por muchos años. Sin embargo, sigue siendo un tema de interés y actual en el campo de la ciencia de materiales. A nivel nanométrico se puede encontrar una extensa información sobre el estudio de la oxidación térmica de varios metales, en especial del cobre en donde se busca la fase de óxido cúprico y óxido cuproso. No obstante, sobre el estudio de la oxidación térmica del cobre en una muestra macroscópica existe muy poca información actual. En una búsqueda de la historia de oxidación del cobre, se encontró que los reportes tratan sobre los mecanismos de oxidación. Recientemente en el trabajo de Castrejón Sánchez *et al.* [11], estudiaron oxidación térmica de láminas de cobre con la intención de obtener una sola fase. Se concluye oxidando cobre a 1000°C se puede obtener la fase de óxido cúprico en todo el espesor utilizando tiempos muy grandes de oxidación. Para el caso de láminas de 0.5 mm de grosor el tiempo de 120 horas. Se concluye también que la formación de materiales con las dimensiones y propiedades deseadas utilizando métodos convencionales es posible y esto da la posibilidad de generar nuevos materiales, como las películas de paramelaconita obtenidas y que no se contemplaron inicialmente en el trabajo. Los resultados más relevantes del trabajo se presentan a continuación.

- El estudio realizado por Difracción de rayos X y Espectroscopía Raman de la oxidación térmica de láminas y placas de cobre a 1000°C, mostró que al oxidar láminas de cobre de 0.05 cm de grosor, en un tiempo de 24 horas en ambiente de laboratorio, se obtiene en el interior de las muestras de óxido de cobre una mezcla de fases de óxido cuproso y óxido cúprico. Mientras que al oxidarlas a 120 horas se encontró solamente la fase de óxido cúprico. En ambas muestras en la superficie plana se observa únicamente la formación de óxido cúprico. Para barras de 3 mm de espesor a los tiempos de oxidación estudiados, se obtiene la fase de óxido cuproso y óxido cúprico. El estudio permitió la formación de una muestra de óxido de cobre con las dimensiones apropiadas que se utilizó como blanco con el cual se obtuvieron películas delgadas de óxido de cobre por pulverización catódica.
- Con el disco de óxido obtenido como blanco para pulverización catódica se depositaron películas de óxido de cobre con diferentes espesores, lo que demuestra que por métodos convencionales es posible desarrollar materiales con aplicaciones en la generación de nuevos materiales, como son películas nanométricas con propiedades eléctricas y ópticas con potenciales aplicaciones.

- Se determinó por espectroscopía Raman que las películas obtenidas están formadas de una mezcla de óxidos de cobre que incluyen la paramelaconita (Cu_4O_3), el óxido cúprico (CuO) y el óxido cuproso (Cu_2O). Sin embargo, por difracción de rayos X se observó solamente la fase de paramelaconita.
- Se mostró mediante el estudio de la oxidación térmica del cobre, que la oxidación completa de una placa o lámina de cobre metálico a 1000°C , depende del tiempo y del espesor de la misma, teniendo que la oxidación completa de la muestra, no nos garantiza únicamente la obtención la fase de óxido cúprico en todo el material.
- El tiempo de tratamiento térmico prolongado a 1000°C induce un crecimiento de los granos. A 120 horas los granos son equiaxiales, mientras que a 841 horas los granos crecen en diferentes tamaños y globalmente se puede observar un incremento en el volumen de la muestra oxidada de hasta en un 84%.
- Por lo que se puede decir que la oxidación térmica a 1000°C por tiempos largos favorece la formación de óxido cúprico, de microcristales y el incremento de tamaño de la muestra.

Perspectivas

- Controlar el depósito de películas con diferentes muestras preparadas a distintos tiempos de oxidación, Incluyendo: la temperatura de sustrato y la atmosfera durante la formación por pulverización catódica.
- Formar depósitos de películas delgadas de óxido de cobre mediante pulverización catódica a partir de muestras oxidadas a mayores tiempos de oxidación.

Apéndice 1

Estudio de la re-cristalización de la fase CuO

La cinética de cristalización para estudiar el crecimiento de los cristales de CuO se realizó en dos etapas, la primera consistió en oxidar completamente la lámina de cobre a 1000 °C, y después se dio un tratamiento de recocido a la misma temperatura y ambiente de laboratorio. Estos experimentos generalmente requieren de tiempos de recocido muy grandes y tiene como objetivo incrementar el tamaño de los cristales.

Se prepararon 3 láminas de cobre de espesor aproximado de 500 μm , para su tratamiento térmico a 1000 °C, a 3 diferentes tiempos de 24, 48 y 120 horas. Se midió el cambio porcentual en el grosor de la lámina oxidada con respecto al grosor inicial de la lámina de cobre. Los resultados se muestran en la Tabla 13.

Tabla 14. Incremento porcentual del grosor de la lámina de cobre, oxidada a 24, 48 y 120 horas

Material	Tiempo (h)	Espesor inicial (μm) ε_i	Espesor final (μm) ε_f	Incremento (μm) Final-inicial	Incremento (%) % = $\frac{\Delta\varepsilon}{\varepsilon_i} \times 100$
Lamina 1	24	481	789	308	64.033
Lamina 2	48	490	805	315	64.285
Lamina 3	120	486	892	406	83.539

Como se puede observar que a las 24 horas de recocido y a las 48 horas de tratamiento térmico, se observó un ligero incremento del espesor de la muestra. Mientras que a un tiempo de recocido de 120 horas, el incremento fue considerable. Observándose un incremento del 83.5 %, lo cual indica un crecimiento de los cristales (ver Figura 30). Cabe señalar que este proceso de recocido, depende también del espesor inicial de la lámina de cobre. Lo que se evidencia en la sección 5.1.

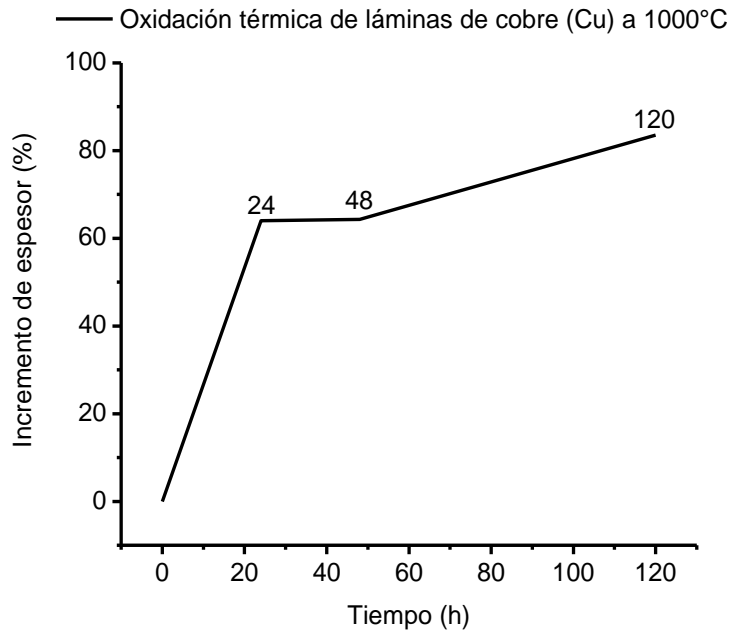


Figura 30. Incremento porcentual en el espesor de las láminas de cobre con respecto al tiempo de oxidación.

Se puede notar que con el transcurso del tiempo la lámina oxidada incrementa su volumen.

Apéndice 2

Cálculo de los parámetros de red del CuO

En la Tabla 15, se muestran los cálculos de los parámetros de red del óxido de cobre formado por oxidación térmica a 1000 °C por 24 h. Los datos del ángulo de difracción se obtienen del difractograma mostrado en la figura 13, correspondientes a los índices (hkl), de la tarjeta (PDF-00-045-0937), de la base de datos (© 2016 International Centre for Diffraction Data) para el óxido cúprico.

La distancia interplanar se calculó con la ley de Bragg, dada en la ecuación 8, cap.3 y los parámetros de red con la ecuación (13) [77], que a continuación se presenta.

$$\frac{1}{d^2} = \frac{1}{\sin^2 \beta} \left(\frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2 \sin^2 \beta}{b^2} + \frac{l^2}{c^2} - \frac{2hl \cos \beta}{ac} \right) \quad (13)$$

Tabla 15. Características cristalográficas del CuO obtenido de láminas de óxido de cobre a 1000°C por 24 horas en comparación con lo reportado en la literatura.

Datos Experimentales		Tarjeta CuO (00-045-0937)			Parámetros de red			
2θ (°)	d (Å)	2θ (°)	d (Å)	hkl		a	b	c
35.68	2.515	35.49	2.527	(002, -111)	Experimentales (Å)	4.6853	3.1814	5.099
38.89	2.314	38.95	2.31	(200)				
58.49	1.577	58.33	1.580	(202)	Tarjeta CuO (Å)	4.69	3.4257	5.1303
65.76	1.419	65.78	1.418	(022)				
68.09	1.376	68.08	1.375	(-220)	Error absoluto (Å)	0.0047	0.2443	0.0313
72.46	1.303	72.42	1.303	(311)	Error relativo (%)	0.10	7.13	0.61
83.20	1.160	83.10	1.161	(222)				

Referencias

- [1] J. R. Davis. Copper and Copper Alloys. ASM International. UEA, 2001.
- [2] D. Jaramaillo, J. I. Sánchez, L. E. Villazón Amaris, Hernando. Estructura cristalina del cobre, propiedades microscópicas, mecánicas y de procesamiento. Universidad Militar Nueva Granada Bogotá, Colombia. *Ciencia e Ingeniería Neogranadina* 2006, vol. 16 (2), 96-103.
- [3] Ş. Korkmaz, B. Geçici, S. Deniz Korkmaz, R. Mohammadigharehbagh, S. Pat, S. Özen, V. Şenay, H. H. Yudar. Morphology, composition, structure and optical properties of CuO/Cu₂O thin films prepared by RF sputtering method. *Vacuum* 2016. 131,142-146.
- [4] C. Gattinoni, A. Michaelides. Atomistic details of oxide surfaces and surface oxidation: the example of copper and its oxides. *Surface Science Reports* 2015, 70, 424-447.
- [5] N. Ababii, T. Reimer, V. Postica, M. Hoppe, S. Chemnitz, V. Sontea, W. Benecke, R. Adelung, O. Lupan. Influence of TiO₂ Ultra-Thin Films on Gas Sensing Properties of CuO:Zn, 9 th International Conference on Microelectronics and Computer Science, Chisinau, Republic of Moldova 2017,19-21.
- [6] S. Dolai, R. Dey, S. Das, S. Hussain, R. Bhar, A.K. Pal. Cupric oxide (CuO) thin films prepared by reactive d.c. magnetron sputtering technique for photovoltaic application *Journal of Alloys and Compounds* 2017, 724, 456-464.
- [7] R. Zainul, B. Oktavia, I. Dewata, & J. Efendi. Thermal and Surface Evaluation on The Process of Forming a Cu₂O/CuO Semiconductor Photocatalyst on a Thin Copper Plate. IOP Conference Series. *Materials Science and Engineering* 2018, 335, 012039.
- [8] A. Liu, S. Nie, G. Liu, H. Zhu, C. Zhu, B. Shin, F. Shan. In situ one-step synthesis of p-type copper oxide for low-temperature, solution-processed thin-film transistors. *Journal of Materials Chemistry C* 2017, 5(10), 2524–2530.
- [9] <https://www.lifeder.com/óxido-cuprico/>
- [10] M. Z. Sahdana, M.F. Nurfazlianaa , S. A. Kamaruddina , Z. Embonga , Z. Ahmadb, H. Saima. Fabrication and characterization of crystalline cupric oxide (CuO) films by simple immersion method. *Procedia Manufacturing* 2015, 2, 379 – 384.
- [11] V. H. Castrejón Sánchez, A. Coyopol Solis, R. López, C. Encarnación-Gomez, F. M. Morales, O. Soriano Vargas, G. Villa Sánchez. Thermal oxidation of copper over a broad temperature range: towards the formation of cupric oxide (CuO). *Materials Research Express* 2019.
- [12] S. Chen, X. Liu, S. Dai, W. Xiang, H. Guo, & J. Li. Effects of Components on the Photoelectric Properties of Cu_xO Nanotubes Fabricated by Using Thermal Oxidation of Copper Nanowires. *Journal of the Korean Physical Society* 2020, 76(2), 132–136.

- [13] A.E. Lapshin, V.V. Karzin, V.I. Shapolavov, and P.B. Baikov. X-ray phase analysis of copper oxides films obtained by DC reactive magnetron sputtering. *Glass Phys. Chem.* 2016, 42(1), 116.
- [14] S. Dolai, R. Dey, S. Das, S. Hussain, R. Bhar, A.K. Pal. Cupric oxide (CuO) thin films prepared by reactive d.c. magnetron sputtering technique for photovoltaic application. *Journal of Alloys and Compounds* 2017, 724, 456-464.
- [15] P. K. Ooi, C. G. ching, M.A. Ahmad, S. S. Ng, M.J. Abdullah, H. Abu Hassan & Z. Hassan. Characterizations of Cupric Oxide Thin Films on Glass and Silicon Substrates by Radio Frequency Magnetron Sputtering. *Sains Malaysiana* 2014, 43(4), 617–621.
- [16] Y. Wang, R. Shen, X. Jin, P. Zhu, Y. Ye, and Y. Hu. Formation of CuO nanowires by thermal annealing copper film deposited on Ti/Si substrate. *Appl. Surf. Sci* 2017, 258 (1), 116.
- [17] S. Kuan Leea, H. Ching Hsua , W. Hsing Tuana. Oxidation Behavior of Copper at a Temperature below 300 °C and the Methodology for Passivation. *Materials Research* 2016, 19 (1), 51-56.
- [18] S. R. Adilov, V. P. Afanaciev, I. N. Kashkul, S. E. Kumekov, N. V. Mukhin & E. I. Terukov. Studying the composition and structure of films obtained by thermal oxidation of copper. *Glass Physics and Chemistry* 2017, 43 (3), 272–275.
- [19] S. Choudhar, J. V. N. Sarm, S. Pande, S. Ababou-Girard, P. Turban, B. Lepine, and S. Gangopadhyay. A Oxidation mechanism of thin Cu films: A gateway towards the formation of single oxide phase. *AIP Advances* 2018, 8 (5), 055114.
- [20] U. Nerle and M. K. Rabinal. Thermal Oxidation of Copper for Favorable Formation of Cupric Oxide (CuO) Semiconductor. *IOSR Journal of Applied Physics (IOSR-JAP)* 2013, 5 (1), 01-07.
- [21] M. Yurddaskal, T. Dikici & E. Celik. Effect of annealing temperature on the surface properties and photocatalytic efficiencies of Cu₂O/CuO structures obtained by thermal oxidation of Cu layer on titanium substrates. *Ceramics International* 2016, 42(15), 17749–17753.
- [22] Q. Yang, Z. Guo, X. Zhou, J. Zou & S. Liang. Ultrathin CuO nanowires grown by thermal oxidation of copper powders in air. *Materials Letters* 2015, 153, 128–131.
- [23] <http://www.cobrecertificado.es/historia.html>
- [24] <http://www.philomenojr.com.br/downloads/Informacoes/Eluma%20Conexoes/Hist%F3ria.pdf>
- [25] https://nanopdf.com/download/copper-properties-and-applications_pdf#
- [26] https://es.wikipedia.org/wiki/Conductividad_el%C3%A9ctrica
- [27] https://es.made-in-china.com/co_csfertilizer/product_98-Copper-Oxide-Cuprous-Oxide-Cupric-Oxide_hoenyneuy.html

[28] C. Malerba, F. Biccari, C. L. Azanza Ricardo, M. D’Incau, P. Scardi, A. Mittiga. Absorption coefficient of bulk and thin film Cu₂O. *Solar Energy Materials and Solar Cells* 2011, 95 (10), 2848-2854.

[29] S. S. Sawant, A. D. Bhagwat, C. M. Mahajan. Synthesis of Cuprous Oxide (Cu₂O) Nanoparticles – a Review. *Journal of nano- and electronic physics* 2016, 8 (1), 01035 (1-5).

[30] A. H. Jayatissa, K. Guo & A. C. Jayasuriya. Fabrication of cuprous and cupric oxide thin films by heat treatment. *Applied Surface Science* 2009, 255(23), 9474–9479.

[31] <https://www.lifeder.com/óxido-cuprico/>

[32] N. R. Dhineshabu, V. Rajendran, N. Nithyavathy & R. Vetumperumal. Study of structural and optical properties of cupric oxide nanoparticles. *Applied Nanoscience* 2015, 6(6), 933–939.

[33] J. G. Lee, D. Y. Kim, J. H. Lee, M. W. Kim, S. An, H. S. Jo, ... S. G. Yoo. Scalable Binder-Free Supersonic Cold Spraying of Nanotextured Cupric Oxide (CuO) Films as Efficient Photocathodes. *ACS Applied Materials & Interfaces* 2016, 8(24), 15406–15414.

[34] M. O’Keeffe, J.-O. Bovin, *Am. Mineral.* 63 (1978) 180.

[35] C. Frondel, *Am. Mineral.* 26 (1941) 657.

[36] Debbichi, L., Marco de Lucas, M. C., & Krüger, P. (2014). Electronic structure, lattice dynamics and thermodynamic stability of paramelaconite Cu₄O₃. *Materials Chemistry and Physics*, 148(1-2), 293–298.

[37] [https://es.wikipedia.org/wiki/%C3%93xido_de_cobre_\(I, II\)](https://es.wikipedia.org/wiki/%C3%93xido_de_cobre_(I,_II))

[38] <https://es.wikipedia.org/wiki/Paramelaconita>

[39] M. de L. Montes Rodríguez. Estudio teórico termodinámico y cinético de la oxidación a altas temperaturas de aleaciones binarias, tesis profesional para obtener el título de ingeniero químico industrial, escuela superior de ingeniería química e industrias extractivas, Instituto Politécnico Nacional 2007.

[40] J.J. Olaya y D.M. Marulanda. Propiedades mecánicas de nitruros metálicos depositados con UBM: tecnología eficiente y ambientalmente limpia. *Revista mexicana de física* 200, 55 (6), 425–431.

[41] S. Steinhauer, M. A. M. Versteegh, S. Gyger, A. W. Elshaari, B. Kunert, A. Mysyrowicz & V. Zwiller. *Communications Materials* 2020, 1 (11).

- [42] L. Xiang, J. Guo, C. Wu, M. Cai, X. Zhou & N. Zhang. A brief review on the growth mechanism of CuO nanowires via thermal oxidation. *Journal of Materials Research* 2018, 33 (16), 2264-2280.
- [43] W.D. Callister. Introducción a la ciencia e ingeniería de los materiales. 2da Edición. Reverté, S.A. EUA, 2016.
- [44] A. M. García Romero, N. M. Guisasola. Introducción a la ciencia de los materiales y sus propiedades (I). OCW. 2018.
- [45] Metalografía y Tratamientos Térmicos. Recuperado de: https://www.frro.utn.edu.ar/repositorio/catedras/mecanica/5_anio/metalografia/3-Difusion_en_solidos_v2.pdf.
- [46] Cengel. Heat & Mass Transfer: A Practical Approach. McGraw-Hill Education. India, 2007.
- [47] Welty, J. Rorrer, G.L. Foster, D.G. Fundamentals of Momentum, Heat and Mass Transfer, 6th Edition. Wiley. 2014.
- [48] G. Plascencia Barrera, T. A. Utigard y T. Marín Alvarado. Oxidación de Cu₂O a CuO en Aire a Altas Temperaturas. *Acta Universitaria* 2005, 15 (1), 22-28.
- [49] C.W. Castellan, J.W. Moore. *J. Chem. Physics* 1949, 17, 41.
- [50] C. Wagner, K. Grünwald. *Z. Physikal Chem* 1938, 40B, 455.
- [51] G. J. Yurek, J. P. Hirth, R. A. Rapp. The formation of two-phase layered scales on pure metals. *Oxid Metals* 1974, 8 (5), 226.
- [52] G. Garnaud. The formation of a double oxide layer on pure copper. *Oxid. Metals* 1977, 11 (3), 127.
- [53] T. J. Smith. Mechanism of the oxidation of Zirconium in oxygen and liquid sodium. *J. Electrochem. Soc* 1965, 112, 39.
- [54] W. W. Smeltzer, R. R. Haering, J. S. Kirkaldy. Oxidation of metals by short circuit and lattice diffusion of oxygen. *Acta Metall* 1961, 9, 880.
- [55] J.L. Meijering, M.L. Verheijke. Oxidation kinetics in the case of ageing oxide films. *Acta Metall* 1959, 7, 331.
- [56] A. H. Simon. Chapter 7 - Sputter Processing, Handbook of Thin Film Deposition. 4th Edition. William Andrew Publishing, 2018
- [57] W. Kautek. Physical chemistry of ultrafast laser interactions with solids. *Springer Ser. Opt. Sci* 2006, 129, 215–229,.
- [58] G. Faraji, H. S. Kim, and H. T. Kashi. Introduction. *Sev. Plast. Deform* 2018, 1–17.

- [59] L. G. Angarita Gutiérrez, C. C. Palacio Espinosa. Síntesis de películas delgadas por la técnica de magnetron sputtering a partir de blancos de renio y boro. *Tesis* 2017, 7.
https://repository.eafit.edu.co/bitstream/handle/10784/11822/AngaritaGutierrez_LuisGuillermo_2017.pdf?sequence=2
- [60] L. A. López Pavón. Síntesis y caracterización de nanopartículas y películas delgadas por métodos físicos a partir de aleaciones con efecto de memoria de forma. *Tesis* 2011,140.
- [61] A. Baptista, F. Silva, J. Porteiro, J. Míguez, G. Pinto. Sputtering Physical Vapour Deposition (PVD) Coatings: A Critical Review on Process Improvement and Market Trend Demands. *Coatings* 2018, 8, 402.
- [62] N. Nayan *et al.* Sputter deposition of cuprous and cupric oxide thin films monitored by optical emission spectroscopy for gas sensing applications. *Procedia Chem* 2016, 20, 124–129.
- [63] <https://cuartoslimpiosmexico.com/magnetron-sputtering-la-tecnica-de-deposito-de-materiales-mas-utilizada-en-la-industria-semiconductora/>.
- [64] <https://info.dentonvacuum.com/hubfs/Content%20Assets/Collateral/Phoenix-Thin-Film-Deposition-Solution-Data-Sheet.pdf>
- [65] https://www.ulvac.co.jp/en/products/sputtering_system/_spw/index.html
- [66] S. Dolai, R. Dey, S. Das, S. Hussain, R. Bhar, and A. K. Pal. Cupric oxide (CuO) thin films prepared by reactive d.c. magnetron sputtering technique for photovoltaic application. *J. Alloys Compd* 2017, 724, 456–464.
- [67] L. Angarita. Síntesis de películas delgadas por la técnica de magnetron sputtering a partir de blancos de renio y boro. *Tesis* 2017, 1 (1), 11–92.
- [68] K. Wasa, M. Kitabatake, and H. Adachi. Chapter 2 thin film materials technology. *Thin Film Mater.Technol* 2004,17–69.
- [69] T. A. Peters, M. Stange, and R. Bredesen. Fabrication of palladium-based membranes by magnetron sputtering. *Wood head Publishing Limited*, 2015.
- [70] S. Pellicori. Technical paper: Reactive and Non-reactive deposition, comparison of PVD processes. *Materion Coating Materials News* 2000,10 (3).
- [71] D. Depla and S. Mahieu. Reactive Sputter Deposition. Vol. 109. Stijn (Eds.). Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2008.
- [72] W. Y. Yang, W. G. Kim, and S. W. Rhee. Radio frequency sputter deposition of single phase cuprous oxide using Cu₂O as a target material and its resistive switching properties. *Thin Solid Films* 2008, 517 (2), 967–971.
- [73] P. K. Ooi *et al.* Characterizations of cupric oxide thin films on glass and silicon substrates by radio frequency magnetron sputtering. *Sains Malaysiana* 2014, 43 (4), 617–621.

- [74] Ş. Korkmaz *et al.* Morphology, composition, structure and optical properties of CuO/Cu₂O thin films prepared by RF sputtering method. *Vacuum* 2016, 131,142–146.
- [75] H. C. Lu, C. L. Chu, C. Y. Lai, and Y. H. Wang. Property variations of direct-current reactive magnetron sputtered copper oxide thin films deposited at different oxygen partial pressures. *Thin Solid Films* 2009, 517 (15), 4408–4412.
- [76] <https://courses.lumenlearning.com/introchem/chapter/electromagnetic-spectrum/>
- [77] C. Suryanarayana and M. Grant Norton. X-Ray Diffraction A Practical approach, Springer Science+Business Media, LLC. New York ,1998.
- [78] J.M. Albella, A.M. Cintas, T. Miranda y, J.M. Serratos. Introducción a la ciencia de materiales. C.S.I.C.1993
- [79] A. Bogner, P.H. Jouneau, G. Thollet, D. Basset & C. Gauthier. A history of scanning electron microscopy developments: Towards “wet-STEM” imaging. *Micron* 2007, 38(4), 390–401.
- [80] P. Weinberger. Revisiting Louis de Broglie’s famous 1924 paper in the Philosophical Magazine. *Philosophical Magazine Letters* (2006), 86(7), 405–410.
- [81] Ampliación de Química Inorgánica. Parte II: Técnicas estructurales, 5º curso, 2004/2005
1 Tema Microscopía electrónica, Microscopía electrónica de barrido, Microscopía electrónica de transmisión, Caracterización de defectos, Microanálisis.
(http://webdeptos.uma.es/qicm/Doc_docencia/Tema14_me.pdf)
- [82] W. Macyk. How To Correctly Determine the Band Gap Energy of Modified Semiconductor Photocatalysts Based on UV–Vis Spectra. *J. Phys. Chem. Lett* 2018, 9, 6814–6817.
- [83] Donald A. Neamen. Semiconductor Physics and Devices, Basic Principles, 3 th Edition. McGraw-Hill Higher- Education, New York, UEA, 2003.
- [84] V. Gutiérrez Cano, J. Otero Márquez. Espectroscopía Raman: Fundamento y aplicaciones. *Research* 2015.
- [85] J. R. Ferraro, K. Nakamoto, C. W. Brown. Introductory raman spectroscopy. 2nd edition. Elsevier. EUA, 2003.
- [86] Deniz Cakir. Enhanced Raman signatures on copper based-materials. Other [cond-mat.other]. Université Montpellier, 2017. English. ffnNT : 2017MONTSO66ff. Submitted on 4 Dec 2018.
- [87] Debbichi, L., Marco de Lucas, M. C., Pierson, J. F., & Krüger, P. Vibrational Properties of CuO and Cu₄O₃ from First-Principles Calculations, and Raman and Infrared Spectroscopy. *The Journal of Physical Chemistry C*. 2012, 116(18), 10232–10237.

[88] H. Siddiqui, M.S. Qureshi, F. Z. Haqu. Surfactant assisted wet chemical synthesis of copper oxide (CuO) nanostructures and their spectroscopic analysis. *Optik* 2016, 127 (5), 2740-2747.

[89] Jingang Zhao, Renming Liu, Zhenghe Hua. Hydrothermal synthesis and optical properties of single crystalline CuO nanosheets. *Superlattices and Microstructures* 2015, 81, 243-247.

[90] J. Chrzanowski, J. C. Irwin. Raman scattering from cupric oxide. *Solid State Communications* 1989, 70 (1), 11-14.

[91] P.Y. Yu, Y.R. Shen, Y. Petroff. Resonance Raman scattering in Cu₂O at the blue and indigo excitons. *Solid State Communications* 1973, 12 (10), 973-975.

[92] V.S. Levitskii, V.I. Shapovalov, A.E. Komlev et al. Raman spectroscopy of copper oxide films deposited by reactive magnetron sputtering. *Tech. Phys. Lett.* 2015, 41, 1094–1096.

[93] Jayatissa, A. H., Guo, K., & Jayasuriya, A. C. (2009). *Fabrication of cuprous and cupric oxide thin films by heat treatment. Applied Surface Science, 255(23), 9474–9479.*

[94] Tamayo K, Marín L, Gross K, Amaya C, Reyes D, Lopera W, Gómez M. Influencia del tratamiento térmico en las propiedades estructurales y ópticas de nanoestructuras basadas en óxidos de cobre. *INGENIERÍA Y COMPETITIVIDAD*. 2022;24(1):e21611349.

[95] Ahadi Damar Prasetya *et al* 2020 *J. Phys.: Conf. Ser.* **1436** 012113

[96] H. S. Carranco, G. J. Díaz, J. M. Juárez y R. P. Sierra. Estudio de la cristalización de Cu₂O y su caracterización por difracción de rayos X, espectroscópica Raman y fotoluminiscencia. *Revista mexicana de física* 2009, 55 (5), 393–398.

[97] M. R. Johan, M. S. M. Suan, N. L. Hawari, H. A. Ching. Annealing Effects on the Properties of Copper Oxide Thin Films Prepared by Chemical Deposition. *Int. J. Electrochem. Sci.* 2011, 6, 6094 – 6104.

[98] C. N. Toro Aguilar. I. Wiesner I. Estudio del proceso de fundición del cobre para producción de aleaciones especiales. *Repositorio Dspace. Tesis* 2009.

<http://www.dspace.espol.edu.ec/handle/123456789/2354>

[99] Griffiths, D. Jeffery. Introduction to electrodynamics. 4th edition. Pearson Education. Copyright© 2013, 1999, 1989. E.UA, 1942, 413.

[100] Journal of Luminescence 183 (2017) 79–88, Physical, thermal, structural and optical properties of Dy³⁺ doped lithium alumino-borate glasses for bright W-LED P.P. Pawar, S.R. Munishwar, S. Gautam, R.S. Gedam

[101] Moore, Ian. (2017). Sintering Calcium Aluminosilicate Glass with Calcium Chloride – A possible alternative approach for the immobilisation of waste resulting from the pyrochemical reprocessing of plutonium. 10.13140/RG.2.2.30505.49767.

[102] Indones. J. Chem., 2019, 19 (3), 626 - 637 Madiha Batool et al. 626 Congo Red Azo Dye Removal and Study of Its Kinetics by Aloe Vera Mediated Copper Oxide Nanoparticles Madiha Batool^{1,*}, Muhammad Zahid Qureshi¹, Farwa Hashmi², Nida Mehboob², and Abdul Salam Shah³

[103] Dulmaa, A., Vrielinck, H., Khelifi, S., & Depla, D. (2019). *Sputter deposition of copper oxide films. Applied Surface Science, 492*, 711–717.

[104] PHYSICAL REVIEW B 00, 005400 (2016)

[105] K. MageshwariR. SathyamoorthyPhysical properties of nanocrystalline CuO thin films prepared by the SILAR method .Materials Science in Semiconductor Processing Volume 16, Issue 2, April 2013, Pages 337-343

[106] Some physical properties of copper oxide films: The effect of substrate temperature S. Kosea, F. Ataya, V. Bilginb, I. Akyuz. *Materials Chemistry and Physics* 111 (2008) 351–358

[107] Electronic structures of Cu₂O, Cu₄O₃, and CuO: A joint experimental and theoretical study Y. Wang, S. Lany, J. Ghanbaja, Y. Fagot-Revurat, Y. P. Chen, F. Soldera, D. Horwat, F. Mücklich, and J. F. Pierson *Phys. Rev. B* **94**, 245418 – Published 14 December 2016.

[108] How To Correctly Determine the Band Gap Energy of Modified Semiconductor Photocatalysts Based on UV–Vis Spectra. Patrycja Makuła, Michał Pacia, and Wojciech Macyk. *The Journal of Physical Chemistry Letters* **2018** 9 (23), 6814-6817 DOI: 10.1021/acs.jpcclett.8b02892

[109] <https://oxidodecobre.com.mx/>